

NEUES HANDBUCH
DER
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

ZUGLEICH ALS DRITTE FOLGE VON
BOLLEY'S HANDBUCH DER CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

HERAUSGEGEBEN VON

DR. C. ENGLER

WIRKL. GEH. RAT UND PROFESSOR DER CHEMIE AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE FRIDERICIANA
IN KARLSRUHE

VIII.

DIE INDUSTRIE DER CYANVERBINDUNGEN

IHRE ENTWICKELUNG UND IHR GEGENWÄRTIGER STAND

VON

DR. HIPPOLYT KÖHLER



BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1914

Cyanverbindung

DIE INDUSTRIE DER CYANVERBINDUNGEN

IHRE ENTWICKELUNG UND
IHR GEGENWÄRTIGER STAND

VON

DR. HIPPOLYT KÖHLER

DIREKTOR DER RÜTGERSWERKE-AKTIENGESellschaft, BERLIN

MIT 80 ABBILDUNGEN IM TEXT



BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1914

1140

661.89

N14

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright, 1914, by Friedr. Vieweg & Sohn,
Braunschweig, Germany.

SEINER EXZELLENZ

DEM

GROSSHERZOGLICH BADISCHEN WIRKLICHEN GEHEIMEN RAT

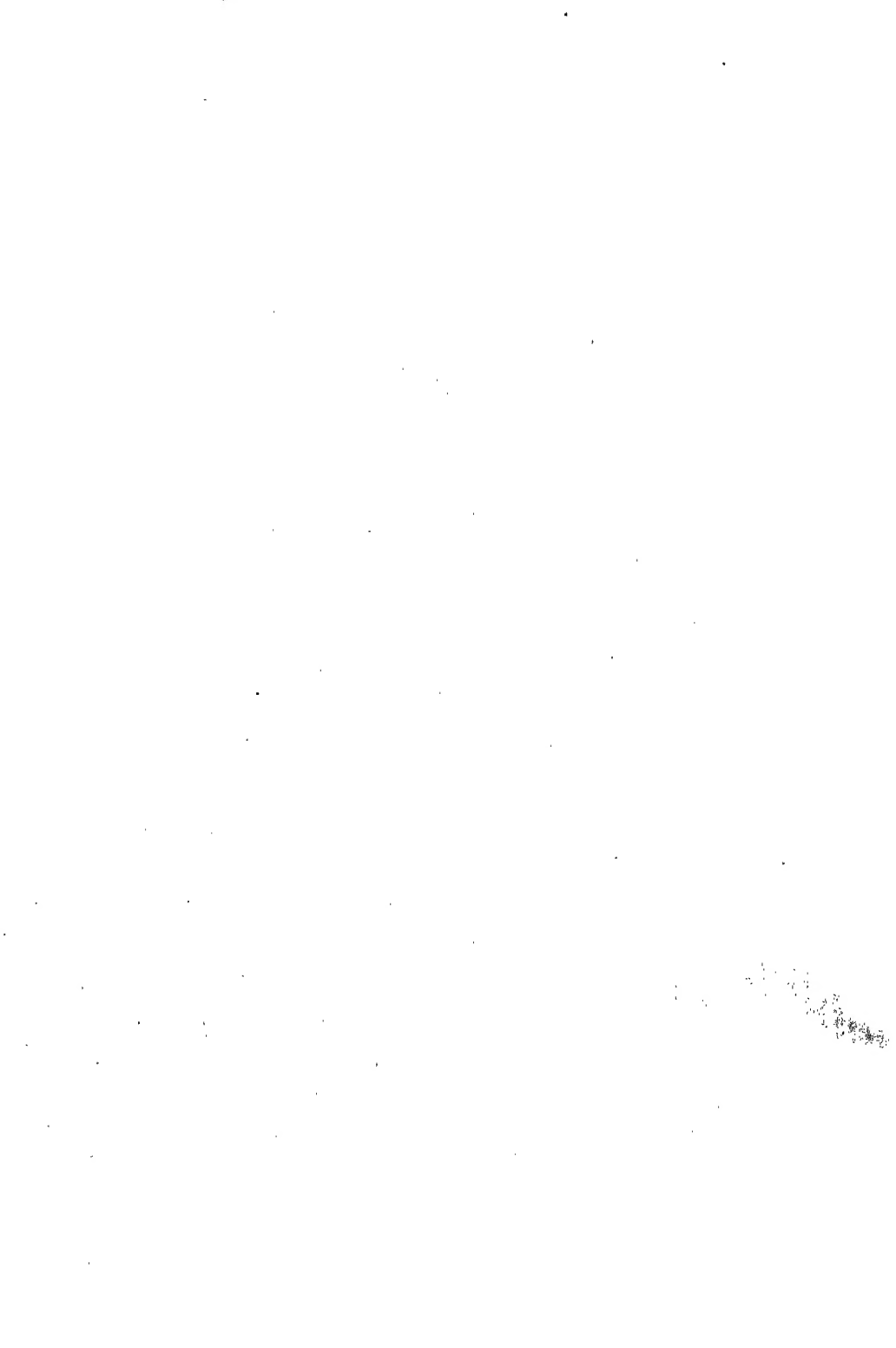
HERRN

PROFESSOR DR. CARL ENGLER

WIDMET DIESE SCHRIFT

IN HOHER VEREHRUNG UND DANKBARKEIT

DER VERFASSEN



Vorwort.

Das vorliegende Werk behandelt die Industrie der Cyanverbindungen in ihrer Entwicklung und nach ihrem gegenwärtigen Stande. Dabei soll die Chemie der Cyanverbindungen insoweit berücksichtigt werden, als dies für die Zwecke der Technik erforderlich erscheint.

Der wissenschaftliche Teil des Buches ist daher nicht dazu bestimmt, dem Leser eine erschöpfende Darstellung der Chemie der Cyanverbindungen zu bieten. Er soll ihn im allgemeinen orientieren über die Gegenstände, die den Inhalt des Buches ausmachen. Doch war ich bemüht, für die darin beschriebenen Verbindungen auch minder wichtiger Natur physikalische und chemische Konstanten, soweit die mir zugängliche Literatur ausreichte, zu bringen in der Meinung, daß diese auch dem technischen Chemiker von Nutzen sein werden.

Auch der technische Teil macht keinen Anspruch darauf, ein Lehrbuch in dem Sinne zu sein, daß jeder auf Grund des Mitgeteilten eine Cyanproduktenfabrik einrichten und betreiben kann. Es muß vielmehr dem Leser genügen, hier eine möglichst eingehende und auf der Höhe der Zeit stehende Schilderung der Verfahren zu finden, die heute in diesem wichtigen Zweige der chemischen Industrie sich in der Ausübung befinden. Sie sind Sache der Erfahrung und gestalten sich in jedem Betriebe besonders.

Der analytische Teil des Buches berücksichtigt die Prüfungs- und Untersuchungsmethoden nur insoweit, als sie für die Zwecke der Industrie, Prüfung und Untersuchung der Rohmaterialien und Endprodukte, Kontrolle des Betriebes usw. erforderlich sind.

Ich verhehle mir keineswegs, daß dem Werke bei der Komplikation des Stoffes in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht mancher Mangel anhaften wird, und ich bin nicht ohne Zögern an die Bearbeitung herangetreten. Um so mehr ist es mir Bedürfnis, den geneigten Leser um eine nachsichtige Beurteilung zu bitten.

Berlin, im Dezember 1913.

Dr. H. Köhler.

Nachträge,

vor Gebrauch des Buches an den betreffenden Stellen anzumerken.

Zu Seite 22 auf Seite 185.

"	"	23	"	"	186.
"	"	50	"	"	188.
"	"	81	"	"	185.
"	"	102	"	"	187.
"	"	114	"	"	187.
"	"	134	"	"	187.

Berichtigungen,

vor Gebrauch des Buches zu vollziehen.

Seite 8, Zeile 3 von unten lies Journ. f. prakt. Chem. statt Zeitschr.

- | | | | |
|---|------|---|---|
| " | 18, | " | 6 von unten lies Weiser statt Weißer. |
| " | 35, | " | 11 von unten lies Ammoniakstickstoff statt dem Stickstoff der Luft. |
| " | 42, | " | 16 von unten lies Dieffenthaler statt Dieffenthaler. |
| " | 53, | " | 25 von oben lies $\text{Fe}'''(\text{ON})_0$ statt $\text{Fe}'''(\text{OO})_0$. |
| " | 95, | " | 7 von oben lies $\text{CaK}_2\text{Fe}(\text{CN})_0$ statt $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_0$. |
| " | 113, | " | 9 von oben lies Calciumcarbid statt Baryumcarbid. |
| " | 121, | " | 17 von unten lies stick-toffreichen statt stickstofffreien. |
| " | 122, | " | 6 von oben lies beschäftigte statt beschäftigt. |
| " | 149, | " | 15 von oben lies Cyannatrium statt Cyankallium. |

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort	VII
Nachträge	VIII
Berichtigungen	VIII
Inhaltsverzeichnis	IX
Einleitung	1

Kenntnisse der Alten 1; Entdeckung des Berlinerblaus 1; des gelben Blutlaugensalzes 2; der Blausäure und des Cyans 2; Entwicklung der Chemie des Cyans 2; der Cyanindustrie 2; Tierische Abfälle als Rohstoffe 2; Entdeckung des Cyans in Hochofenschlacken 3; Früheste Synthese mit Luftstickstoff 3; mit Ammoniak 3; Einführung der Gasmassenverarbeitung 4; Erfolg der synthetischen Verfahren 5.

I. Wissenschaftlicher Teil.

Erstes Kapitel. Die Chemie des Cyans und der Cyanverbindungen . .	7
Allgemeines über Cyanverbindungen	7
Dicyan (Cyan)	8
Vorkommen, Bildung und Darstellung 8; Physikalische Eigenschaften 9; Chemisches Verhalten 10; Paracyan 11.	
Cyan und Wasserstoff	12
1. Cyanwasserstoffsäure: Konstitution, Vorkommen und Bildung 12; Darstellung 14; Physikalische und physiologische Eigenschaften 15; Chemisches Verhalten 16; Tricyanwasserstoffsäure 17.	
2. Salze der Cyanwasserstoffsäure: Allgemeine Eigenschaften 17.	
Cyanammonium, Bildung und Darstellung 18; Physikalische und chemische Eigenschaften 19.	
Cyankalium, Bildung und Darstellung 19; Physikalische und chemische Eigenschaften 20; Anwendung 21; Produktion und Außenhandel 23.	
Cyannatrium, Bildung und Darstellung 24; Physikalische und chemische Eigenschaften 25; Anwendung 25.	
Cyancalcium 26.	
Cyanbaryum, Bildung und Darstellung 26; Physikalische und chemische Verhalten 26; Baryumplatinocyanür für Radiumforschung 26.	
Cyanmagnesium 27.	
Cyanzink 27.	

Cyankupfer 27.	
Cyanquecksilber, Darstellung und Eigenschaften 27.	
Cyansilber, Darstellung und Eigenschaften 28; Doppelsalze 29; Verwendung derselben 29.	
Cyangold, Darstellung und Eigenschaften 29; Doppelsalze 30; Herstellung und Verwendung derselben 30.	
Eisencyanür und -cyanid, Nichtexistenz derselben 31; Beständigkeit ihrer Doppelsalze 31; deren Charakter als Salze der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure 31.	
Cyan und die Halogene	32
3. Chlore cyan: Bildung und Eigenschaften 32; Cyanurchlorid 32.	
4. Bromcyan 33.	
5. Jodcyan 33.	
6. Cyanamid: Darstellung 34; Eigenschaften 34; Natriumcyanamid 35; Calciumcyanamid 35.	
Cyan und Sauerstoff	35
Allgemeines über Cyansäuren 35.	
7. Cyansäure: Bildung und Darstellung 36; Eigenschaften 36; Cyansaures Kali 37.	
Cyan und Schwefel	38
Allgemeines über Sulfocyan Säuren 38.	
8. Rhodanwasserstoffsäure: Vorkommen und Bildung 38; Darstellung und Eigenschaften 38; Rhodansalze, allgemeine Eigenschaften 39; Rhodanammonium 40; Rhodankalium 41; Anwendung der Rhodansalze 42.	
Ferro- und Ferricyanverbindungen	42
9. Ferrocyanwasserstoffsäure: Darstellung 42; Eigenschaften 42; Salze: Ferrocyanammonium 43; Ferrocyankalium, Bildung und Darstellung 43; Physikalische und chemische Eigenschaften 44; Anwendung 45; Produktion und Marktverhältnisse 46; Ferrocyanatrium 46.	
10. Ferricyanwasserstoffsäure, Darstellung und Eigenschaften 47; Ferricyankalium, Darstellung und Eigenschaften 47; Anwendung 49.	
11. Substitutionsprodukte der Ferricyanwasserstoffsäure: Nitroprussidwasserstoffsäure, Darstellung und Eigenschaften 49; Nitroprussidnatrium 50; Carbonylferricyanwasserstoffsäure 50.	
12. Ferro- und Ferricyanide des Eisens (Berlinerblau und Turnbullsblau): Verhalten der Eisenoxyd- und Oxydulsalze gegen gelbes und rotes Blutlaugensalz 51; Untersuchungen über die Natur und Eigenschaften der Niederschläge 52; Gründe für und wider die Identität von Berlinerblau und Turnbullsblau 53; Identität unter gewissen Bedingungen 53; Ferrokaliunferrocyanid (Berlinerweiß) 55; Ferrikaliumferrocyanid (lösliches Berlinerblau) 55; Ferriferrocyanid (Berlinerblau) 56; Ferroferricyanid (Turnbullsblau) 57; Anwendung des Berlinerblau 58; Produktions- und Marktverhältnisse 58.	

II. Technischer Teil.

Seite

Zweites Kapitel. Die Fabrikation von Cyanverbindungen aus tierischen Abfällen und Produkten der trockenen Destillation. . . 60

1. Die Verarbeitung von tierischen Abfällen auf Blutlaugensalz: Allgemeine Schilderung des Verfahrens 60; Rohmaterialien 61; Schmelzprozeß 61; Mischungsverhältnisse 63; Stickstoffverlust 64; Auslaugeprozeß 64; Ausbeute 65; Schwärze 65; Verbesserungen 66; Eingehen der Fabrikation 66.
2. Gewinnung von Cyanverbindungen aus den Destillationsprodukten der Steinkohle: Bildung und Zusammensetzung der Steinkohle 67; Stickstoffgehalt 67; Ursprung desselben 67; Verhalten bei der Entgasung 67; Einfluß der Temperatur 69.
 - A. Scheidung des Cyans aus Kohlegasen 72
 - Als Rhodanat 73.
 - Als Ferrocyanid auf trockenem Wege 74; Gasreinigungsmasse 74; auf nassem Wege nach Foulis 76; nach Bueb 77; nach Feld 77; Cyanschlamms und Cyanlaugen 78.
 - B. Verarbeitung der Gasreinigungsmassen und Cyanlaugen 81
 - Gewinnung des Rhodans aus Reinigermassen 83; Gewinnung des Ferrocycans aus Reinigermassen 86; Verarbeitung des Cyanschlammes und der Cyanlaugen 92; auf Blaukuchen und Ammoniak 93; auf Ferrocyanalkalium oder Ferrocyanatrium 95; Verwertung der Cyanlaugen 95.
 - C. Gewinnung von Cyanprodukten aus Ammoniakwasser 95
 - Geringe Rentabilität derselben 95.
3. Gewinnung von Cyanverbindungen aus den Destillationsprodukten der Melasseschlempe: Herkunft und Zusammensetzung der Schlempe 97; Frühere Art der Verwertung 97; Verarbeitung auf Blutlaugensalz nach Ortlieb und Müller 97; auf Cyanwasserstoff und Cyanalkalien nach Reichardt und Bueb 98; Erfolg des Verfahrens 101; Produktion an Rohmaterial 101.

Drittes Kapitel. Gewinnung von Cyanverbindungen aus dem Stickstoff der atmosphärischen Luft. 102

1. Synthese aus den Elementen: Bildung von Cyan durch hohe Temperaturen und den elektrischen Strom 102; von Cyanwasserstoff auf gleichem Wege 103; aus flüchtigen, stickstoffhaltigen Verbindungen 103.
2. Synthesen mittels anorganischer Basen: Versuche von Possoz und Boissière 103; von Marguerite und Sourdeval 104; von Ludwig Mond 105; von anderen 107; von Castner 110.
3. Synthesen durch die Carbide: Untersuchungen von Berthelot 111; Verfahren von Frank und Caro 111; Kalkstickstoff 113; Baryumcyanamid 114; Kalkstickstoff aus den Komponenten 115; Kontinuierlicher Betrieb 115; Produktionsverhältnisse und Anwendung 116.

Viertes Kapitel. Gewinnung von Cyanverbindungen aus Ammoniakstickstoff. 117

1. Synthese auf nassem Wege: Bildung von Rhodanammonium aus Ammoniak und Schwefelkohlenstoff 117; Verfahren von Gélis 117; von Tscherniac und Günzburg 118; Gewinnung verschiedener Rhodansalze 119; Verfahren der British Cyanides Company 120; von Görlich und Wichmann 120.	
2. Synthesen auf pyrogenem Wege:	
A. Über das Cyanammonium 121; Versuche von Brunnenquell 121; von Bueb und Bergmann 122; Verfahren von Schulte und Japp 122; Andere Verfahren 123.	
B. Mittels anorganischer Basen: Früheste Versuche in dieser Richtung 124; Verfahren von Siepermann, Grüneberg und Flemming 125; Aufklärung des Prozesses durch Pfleger 126; Gegenwärtige Ausführung des Verfahrens 128; Kritik des Verfahrens 128; Verfahren von Beilby 129; Erste Ausführungsart 129; Modifikation des Prozesses durch Pfleger 130; Gegenwärtiger Stand des Verfahrens 130; Kritik des Verfahrens 130; Verbesserungsvorschläge 131; Allgemeine Beurteilung des Wertes dieser Verfahren 131.	
C. Mittels Alkalimetallen: Erstes Verfahren von Castner 132; Modifiziertes Verfahren der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler 134; Verschiedene Ausführungsarten 135; Ersatz der Kohle durch Kohlenwasserstoffe 136; der Kohle und des Ammoniaks durch organische Basen 136; Kritik des Verfahrens 136; Verbesserungsvorschläge 137; Direktes elektrolytisches Verfahren der Nitrogen Company Charles E. Acker 137.	
Fünftes Kapitel. Verarbeitung von Rhodan- und Ferrocyanosalzen auf andere Cyanverbindungen	138
Gründe für die Verarbeitung 138.	
1. Verarbeitung der Rhodansalze	138
Auf Ferrocyanide: Durch Entschwefelung auf trockenem Wege 139; durch Entschwefelung auf nassem Wege 141; Kritik der Verfahren 141.	
Auf Cyanalkalien: Durch Entschwefeln mit Metallen im Fluß 141; durch andere Reduktionsmittel auf dem gleichen Wege 141; durch Oxydation des Schwefels in Lösung 143; Verfahren der United Alkali Company Ltd. 143; Methoden zur Absorption der Blausäure 143; Verdampfen der Laugen und Umgehung desselben 144; Entschwefelung organischer Rhodanverbindungen 145.	
2. Verarbeitung der Ferrocyanalze	145
Beschaffenheit der zur Verarbeitung gelangenden Materialien 145.	
Auf Alkalicyanide: Cyankalium aus gelbem Blutlaugensalz durch Schmelzen 145; unter Verwendung von Pottasche nach Liebig 146; von Natriummetall nach Erlenmeyer 147; Ausführung der Schmelze 147; unter Verwendung von Natriumlegierungen 148; von metallischem Zink 148; durch Zersetzen mit Schwefelsäure unter Bildung von Blausäure 148; Verfahren des Großmann Cyanide Syndicats 148; Verfahren von Tscherniac 148; Verwendung von Katalysatoren 149; Felds Verfahren zur Verarbeitung von Eisencyanverbindungen 149; Absorption der Blausäure durch	

Alkalihydratlösungen 150; durch festes Alkali 150; Konzentration der Laugen durch Verdampfen oder sukzessiven Zusatz fester Alkalien 151; Absorption durch alkoholisches Natron unter Zusatz von Natriummetall 151.

Auf Ferricyankalium durch Oxydation von gelbem Blutlaugensalz mit Chlor 152; mit Chlorkalk oder Brom 153; mit Bleisuperoxyd 153; nach Kassner durch den Sauerstoff der Luft mit bleisaurem Kalk als Sauerstoffüberträger 154; unter Vermittelung von Eisenoxysalzen 154; durch elektrolytische Oxydation 154; nach dem Verfahren der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler 155.

Auf Berlinerblau und andere Cyanfarbstoffe: Allgemeines über die Fabrikation 155; Berlinerblau, Handelsbezeichnungen und deren Unsicherheit 156; Verschiedene Verfahren der Fabrikation 156; Übliches Verfahren 156; Beschreibung der Einrichtung 156; Ausführung des Verfahrens 156; Erzielung verschiedener Farbtöne 157; Oxydation auf elektrolytischem Wege 158; Gewinnung des reinsten Berlinerblaus 158; Darstellung von Turnbüllsblau 158; Schwierigkeiten in der Fabrikation 158; Beschaffenheit der Handelsware 159; Wasserlösliches Berlinerblau 159; Hatchetts Braun 160; Guyards Violett 160; Cyanpurpur 160.

III. Analytischer Teil.

Sechstes Kapitel. Prüfung und Untersuchung der Cyanverbindungen 162

I. Qualitative und quantitative Analyse der Cyanverbindungen 162

Cyanwasserstoffsäure und einfache Cyanide der Alkalien und alkalischen Erden: Qualitative Reaktionen 162; Quantitative Bestimmung durch Gewichtsanalyse 163; durch Maßanalyse 163.

Komplexe Cyanide. Ferrocyanwasserstoffsäure und Salze: Qualitative Reaktionen 164; Maßanalytische Bestimmung 164; in unlöslichen Salzen 164.

Ferricyanwasserstoffsäure und Salze: Qualitative Reaktionen 165; Maßanalytische Bestimmung 165.

Cyansäure und Cyanate: Qualitative Reaktionen 165; Gewichtsanalytische Bestimmung 165.

Rhodanwasserstoffsäure und Rhodanate: Qualitative Reaktionen 166; Gewichtsanalytische Bestimmung 166; Maßanalytische Bestimmung 166; neben Chlor 167; und Cyanwasserstoff 167.

II. Prüfung und Untersuchung der Rohmaterialien 167

1. Bestimmung des Cyanwasserstoffs in Kohlegasen 167

2. Untersuchung des Ammoniakwassers auf Cyanverbindungen 169

Bestimmung des Rhodanwasserstoffs auf kolorimetrischem Wege 169; durch Maßanalyse 169.

Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure als Blausäure 170.

Bestimmung des Cyanammoniums 171.

3. Prüfung und Untersuchung der ausgebrauchten Gas- reinigermassen	171
Bestimmung des Ferrocyans. Titrimetrisch nach Knublauch 172; nach Walther Feld 173; nach Drehschmidt 173; Be- stimmung des Rhodans nach Walther Feld 174; nach O. Pfeiffer durch Oxydation 174; kolorimetrisch 175.	
4. Untersuchung von Cyanschlamme und Cyanwaschflüssig- keiten	175
Gesamtanalyse für Cyanschlamme nach Hand 175; Untersuchung von Cyanschlammpreßgut 175; Untersuchung von Cyanwaschflüssig- keiten 176.	
III. Prüfung und Untersuchung der Endprodukte	177
1. Cyankalium und Cyannatrium. Beschaffenheit der Handels- produkte 177; Probenahme 177; Bestimmung des Cyangehaltes 177; der Feuchtigkeit 178; des Gehaltes an Kali und Natron 178; an kohlen-sauren Alkalien 178; an Alkalihydrat 178; an Cyanat 179; an Alkalichloriden 179; an Ferrocyan 179; an Cyanamid 179; an Schwefel 180.	
2. Rhodansalze. Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure 180; des Ammoniaks 180.	
3. Cyanamidsalze. Bestimmung des Cyanamids in Kalkstickstoff 181; des Carbidgehaltes von Kalkstickstoff 182.	
4. Gelbes und rotes Blutlaugensalz. Untersuchung des Ferro- cyankaliums auf Ferrocyangehalt 182; Bestimmung der Ver- unreinigungen 183; Untersuchung des Ferricyankaliums, jodo- metrisch nach Lensen 183; nach Müller und Dieffenthäler 183.	
5. Berlinerblau und andere komplexe Cyanide. Bestimmung des Blaugehaltes 183; der Alkalien 184.	
Nachträge	185
Namenregister	189
Sachregister	196

Einleitung.

Cyanverbindungen spielten schon im grauen Altertum eine große Rolle; man kannte sie in ihren Wirkungen, ohne freilich von ihrer Natur sich eine Anschauung bilden zu können. Auf einer Papyrusrolle im Louvre zu Paris ¹⁾ findet sich der Spruch: „Sprich nicht aus den Namen JAO bei Strafe des Pfersichs“, und Plutarch erwähnt das Pfersichblatt als Symbol des Gottes des Schweigens. Die Priester der alten Ägypter verstanden aus Pfersichblättern eine Essenz zu destillieren, die sie zur Tötung der Verräter am Mysterium der heiligen Kunst benutzten ²⁾. Auch die sogenannten „bitteren Wässer“ oder „Eifersuchtswasser“, mit denen nach altägyptischem und hebräischem Gebrauch die des Ehebruchs überführte Frau schnell und sicher aus der Welt geschafft wurde, waren augenscheinlich die gleiche Präparation. 1713 lehrte Poli ³⁾, aus Kirschlorbeerblättern ein giftiges, betäubendes Öl bereiten, und 1773 führte Baylies das Kirschlorbeerwasser in den damaligen Arzneischatz ein.

Heute wissen wir, daß der wirksame Bestandteil dieser Mittel die Blausäure (Cyanwasserstoffsäure) gewesen ist, die zwar in der Natur nicht fertig gebildet vorkommt, aber auf dem Wege der Fermentation aus gewissen Pflanzenstoffen entsteht. Wir haben somit die Blausäure als die, wenigstens in ihren Wirkungen am längsten bekannte Cyanverbindung zu betrachten, wenngleich sie auch nicht den Anstoß zur Entdeckung des Cyans und der Cyanverbindungen gegeben hat.

Es war vielmehr im Jahre 1707, nach anderen 1704, als der Farbenfabrikant Diesbach ⁴⁾ in Berlin die wichtige und folgenschwere Entdeckung des Berlinerblaus machte. Er wollte auf dem von ihm bisher geübten Wege durch Niederschlagen von Cochenilleabsud, Alaun und etwas Eisenvitriol mittels Kali Florentinerlack bereiten und benutzte dazu in Ermangelung guter Pottasche ein Kali, über das der bekannte Alchemist Dippel das nach ihm benannte tierische Öl (Oleum animale Dippelii) mehrmals destilliert und dann als unbrauchbar für diesen Zweck zur Seite gestellt hatte. Zu seiner Überraschung erhielt er statt des erwarteten roten Lackes einen prachtvollen blauen Niederschlag.

Nach anderen habe Diesbach das ihm von Dippel überlassene Material als verdorben angesehen und deshalb die Lösung in den Hof auf die Steine gegossen, auf welche zuvor Eisenvitriollösung geschüttet worden war, wobei

¹⁾ Vgl. Höfer, Hist. de la Chim. I; 226. — ²⁾ Vgl. Höfer, a. a. O., S. 377.

— ³⁾ Vgl. Kopp, Gesch. d. Chem. 4, 377. — ⁴⁾ Vgl. B. Wagner, Theorie und Praxis der Gewerbe, I, 441. Leipzig 1858.

die Steine sogleich eine schöne blaue Farbe angenommen hätten, welche Lesart vielleicht auch die richtigere ist. Dippel erkannte sogleich den Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Wirkung des von ihm beiseite gestellten Laugensalzes und fand bald einen billigeren Weg zur Herstellung der blauen Farbe durch Schmelzen von Blut mit Pottasche und Behandeln der ausgelaugten Flüssigkeit mit Eisenvitriollösung.

Er machte über seine Erfindung im Jahre 1710 die erste Mitteilung in den Abhandlungen der Berliner Akademie, ohne jedoch über die Herstellung der blauen Farbe sich zu äußern. Ihre Zubereitung blieb lange Geheimnis, bis im Jahre 1724 Woodward in den Phil. Trans. sie bekannt machte; nach ihm soll man das durch Glühen aus gleichen Teilen Weinstein und Salpeter erhaltene Alkali mit Rindsblut calzinieren, den Rückstand auslaugen und zur Lösung Eisenvitriol und Alaun geben, wodurch ein grüner Niederschlag entsteht, der durch Behandeln mit Salzsäure blau wird. Gleichzeitig zeigten Brown und St. F. Geoffroy, daß auch aus Fleisch, Wolle, Hirschhorn und wahrscheinlich allen anderen tierischen Abfällen Blutlauge erhalten werden könne. Über die Farbe des Berlinerblau hatte man damals sehr sonderbare Ansichten; Geoffroy nahm an, daß sie metallischem Eisen zukomme, das durch den Alaun in sehr feiner Verteilung gehalten werde, bis Maquer zeigte, daß man auch ohne Alaun Berlinerblau erzeugen könne.

1752 lehrte Maquer, daß durch Kochen von Berlinerblau mit Pottasche wieder Blutlauge gewonnen werden könne und stellte aus dieser das Blutlaugensalz her, als dessen Entdecker er somit anzusehen ist und dem er die Bezeichnung phlogistisiertes Kali beilegte. Scheele führte die Untersuchungen weiter und stellte 1782 daraus die wässerige Blausäure dar, die er als aus Ammoniak, Luftsäure und Phlogiston zusammengesetzt betrachtete. An der Weiterentwicklung der Chemie der Cyanverbindungen beteiligten sich ferner Sage, Bergmann, Berthollet und Proust. 1799 entdeckte Buchholz die Rhodanwasserstoffsäure, die in der Folge von Berzelius und Liebig weiter durchforscht wurde.

Ittner stellte zuerst wasserfreie Blausäure aus Cyanquecksilber und Salzsäure her, hielt deren Dampf aber noch für ein permanentes Gas. In tropfbar-flüssigem Zustande erhielt sie erst im Jahre 1811 Gay-Lussac gelegentlich seiner epochemachenden und für alle Zeiten mustergültigen Arbeiten über das Cyan und stellte 1815 ihre quantitative Zusammensetzung fest. Er entdeckte und untersuchte auch das freie Cyan, sowie eine große Anzahl seiner Verbindungen. Seine Untersuchungen setzten außer Zweifel, daß es zusammengesetzte Körper gibt, die sich in vieler Beziehung wie Elemente verhalten. Er zeigte, daß die Blausäure die Wasserstoffverbindung eines aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radikals ist, das er „Cyanogène“ (von *κυανος*: blau und *γενναω*: erzeugen) nannte und daß alle blausauren Salze Verbindungen des Cyans mit Metallen sind. Aus der Bezeichnung Cyanogène ist der deutsche Name Cyan für dieses Gas hervorgegangen.

Für die technische Gewinnung von Cyanverbindungen blieben in der Folge noch lange Zeit tierische Abfälle das alleinige Rohmaterial. Zwar hatten schon Zincken und Bromeis¹⁾ im Jahre 1832 in einer salzhaltigen, kohleartigen Schlacke aus dem Gestell eines mit heißem Unterwind

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 25, 246.

betriebenen Hochofens Cyankalium, cyansaures Kali und Ferrocyankalium gefunden und daraus isoliert und die Bildung derselben auf den Stickstoffgehalt der Gebläseluft zurückgeführt. Auch Clark ¹⁾ hatte 1837 im flüssigen Salzgemisch aus den Rissen eines Hochofens am Clyde (Schottland) 43,4 Proz. Cyankalium nachgewiesen. Redtenbacher ²⁾ berichtete 1843, daß in einem ähnlich wie dem vorigen betriebenen Hochofen in Steiermark so viel Cyankalium gebildet wurde, daß es zum Zwecke galvanischer Versilberung und Vergoldung auf den Markt gebracht werden konnte. Bunsen und Playfair ³⁾ stellten an einem Hochofen in Alfreton eingehende Versuche an und erhielten in 24 Stunden 100 kg Cyanid, so daß Bunsen die Erstellung eines Cyankaliumhochofens in ähnlicher Konstruktion wie die Eisenhochöfen vorschlug, in welchem wechselnde Lagen von Kohle und Pottasche durch ein Gebläse in Weißglut erhalten werden und das am Boden sich ansammelnde Cyankalium durch verschleißbare Öffnungen von Zeit zu Zeit abgestochen wird.

Diese Beobachtungen und Versuche, zu denen noch weitere von Thomson ⁴⁾, Fownes und Young ⁵⁾ und anderen kamen, führten schon anfangs der vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts zur Anlage kleinerer Fabriken für die Fixierung des Stickstoffs der Luft in Form von Cyanverbindungen; die dahin zielenden Bestrebungen sind also älter, als die auf die Verwertung des Luftstickstoffs als Ammoniak und Salpetersäure ausgehenden. Diese Anlagen waren aber nicht lebensfähig und mußten ihren Betrieb bald wieder einstellen. Man versprach sich, wie R. Wagner ⁶⁾ ausführt, großen Nutzen wegen der Billigkeit des Rohstoffes, der atmosphärischen Luft; aber es sei ein Irrtum, anzunehmen, der Stickstoff der Luft koste nichts; so, wie ihn der Fabrikant gebrauchen könne, nämlich frei von Sauerstoff und Kohlensäure, und auf eine sehr hohe Temperatur gebracht, koste er allerdings etwas, nämlich Brennmaterial, Arbeit und kostspielige Apparate, nach Brunnenquell 28 bis 30 Kreuzer pro Kilogramm, und es sei sehr zweifelhaft, ob der Fabrikant ihn billiger herstellen könne. Erst gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts gelang es, alle diese Schwierigkeiten zu beseitigen und den Stickstoff der Luft für die Gewinnung von Cyanverbindungen in ökonomischer Weise nutzbar zu machen.

Auch die Möglichkeit der Überführung des Ammoniakstickstoffs in Cyanstickstoff ist schon seit langer Zeit bekannt. Scheele erhielt Cyankalium beim Glühen eines Gemenges von Salmiak, Pottasche und Kohle. Clouet gelang es 1791, beim Überleiten von Ammoniakdämpfen über glühende Kohle, eine bittermandelölartig riechende Flüssigkeit darzustellen, von der wir heute wissen, daß es wässerige Blausäure war, was auch durch die Untersuchung von Langlois ⁷⁾ dargetan wurde. Desfosses ⁸⁾ hat gezeigt, daß man Cyankalium mit Leichtigkeit darstellen könne, wenn man über ein glühendes Gemenge von Pottasche und Kohle einen Ammoniakstrom leitet. Diese Beobachtung, und auch die früheren, blieben lange vergessen, bis sie später zu einem synthetischen Verfahren führten, nach welchem heute Cyankalium in großem Maßstabe hergestellt wird. Die weitere Entwicklung der Verfahren zur Über-

¹⁾ Phil. Mag. and Journ. of Science 10, 729. — ²⁾ Ann. Chem. Pharm. 47, 150. — ³⁾ Rep. of the British Ass. 1845. — ⁴⁾ Dingl. Polyt. Journ. 73, 281. — ⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 26, 407. — ⁶⁾ A. a. O. I, 445. — ⁷⁾ Ann. chim. phys. 11, 30. — ⁸⁾ Journ. Chem. 14, 280.

führung des Ammoniaks in Cyan auf pyrogenem Wege werden wir im technischen Teil dieses Werkes kennen lernen.

Ein nasses Verfahren zur Überführung des Ammoniakstickstoffs in Cyanstickstoff trat in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts ins Leben. Schon 1824 hatte Zeise die synthetische Bildung von Rhodanammonium durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkoholisches Ammoniak bekannt gemacht. Erst 50 Jahre später fand das Salz Anwendung und Nachfrage für Färbereizwecke, und es war Gélis¹⁾, der es zuerst nach dem Verfahren von Zeise im großen darstellte und in den Handel brachte. Tscherniac und Günzburg²⁾ verhalfen dem Verfahren zu hoher technischer Vollendung. Indessen war die Nachfrage nach diesem Salz infolge gesteigerter Produktion (namentlich aus einer anderen Quelle, der Leuchtgasindustrie, s. später) bald weit überholt, so daß sich im Jahre 1877 der „Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen“ veranlaßt sah, eine Preisaufgabe betreffs Überführung der Rhodanverbindungen in Cyankalium auf technisch durchführbarem Wege zu stellen. Die darauf bezüglichen Verfahren führten aber, vielleicht mit einer einzigen Ausnahme, nicht zu einem technischen Erfolg und wurden bald wieder aufgegeben.

Es ist gewiß eine bemerkenswerte Tatsache, daß unter diesen Verhältnissen eine andere, längst bekannte Quelle für Cyanverbindungen, die Leuchtgasindustrie, solange unbeachtet blieb, obgleich schon Jacquemin³⁾ gezeigt hatte, daß in den Gaswässern der Leuchtgasfabriken Cyan in gebundener Form vorhanden ist. Infolge des verdünnten Zustandes dieser wässerigen Lösungen war die Beobachtung für den Anfang industriell wertlos geblieben, und kam erst zu größerer Bedeutung, als durch Einführung der trockenen Leuchtgasreinigung in den ausgebrauchten Gasreinigungsmassen ein cyanreicheres Produkt geschaffen wurde. Schon im Jahre 1862 konnten Gautier und Bouchard auf der Londoner Weltausstellung ein aus Gaskalk hergestelltes Berlinerblau ausstellen, auf Grund dessen ihnen ein Preis zuerkannt wurde.

Die Fabrikation nahm große Bedeutung an, als Laming das künstliche Eisenoxydulhydrat und Lowitz das natürliche Raseneisenerz zur trockenen Reinigung des Leuchtgases einführten. Auf der Wiener Weltausstellung vom Jahre 1873 stellten die Firmen Kunheim u. Co. in Berlin und Siebel u. Wagenmann aus Gasreinigungsmassen hergestellte Cyanprodukte von größter Reinheit aus. In den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts nahm die Verarbeitung der Gasreinigungsmassen gleichzeitig in Deutschland, Frankreich und England große Dimensionen an; 1884 bestanden nach Dupré⁴⁾ bereits 10 Fabriken, die es in kurzer Zeit zuwege brachten, das alte Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen aus tierischen Abfällen ganz zu verdrängen.

Aber die Verarbeitung der durch Teer, Schwefel und dergleichen stark verunreinigten Massen bot große Schwierigkeiten. Schon frühzeitig hat man daher in den Gasanstalten versucht, das Cyan aus dem rohen Leuchtgas in einheitlicherer Form auf nassem Wege zu gewinnen. Die ersten Vorschläge in dieser Richtung stammen von V. Harcourt und Knublauch; die vollkommensten Verfahren sind das von Bueb, bei dem das Cyan in Form eines

¹⁾ Dingl. Polyt. Journ. 168, 219. — ²⁾ Wagners Jahresber. 1878, S. 500; 1879, S. 471; 1882, S. 250 usw. — ³⁾ Ann. chim. phys. 1848, S. 299. — ⁴⁾ Journ. f. Gasbel. 1884, S. 885.

Schlammes, in der Hauptsache aus löslichen und unlöslichen Ferrocyanammoniumverbindungen und freiem und gebundenem Ammoniak bestehend, und das von Walther Feld, bei dem es als reines Berlinerblau direkt aus den Rohgasen gewonnen wird. Wir werden diese Verfahren in der Folge noch näher kennen lernen.

Noch im Jahre 1906 konnte Bertelsmann in seinem wertvollen Werk: „Die Technologie der Cyanverbindungen“ (München und Berlin) ausführen, daß die Leuchtgasindustrie zur Hauptquelle für Cyanide geworden sei, daß aber die Zukunft zeigen müsse, ob sie das auch bleiben werde.

Der enorme Aufschwung, den die Cyanidindustrie in den letzten zwanzig Jahren genommen hat, ist begründet durch die Einführung des sogenannten Mac-Arthur-Forrest-Verfahrens zur Auslaugung der Golderze mittels Cyankalium Ende der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts. Bis dahin wurde Cyankalium fast nur in der Galvanoplastik und ähnlichen Industrien verwendet und es betrug der Weltbedarf nach dem Bericht von Fr. Roessler auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903 sicherlich nicht mehr wie 100 t pro Jahr, der ausschließlich nach dem alten, Liebig'schen Verfahren durch Schmelzen von Blutlaugensalz gedeckt wurde.

Dem steigenden Bedarf an Cyankalium kam die geniale, schon im Jahre 1876 bekanntgegebene Idee Erlenmeyers zugute, durch Verschmelzen des gelben Blutlaugensalzes mit metallischem Natrium die gesamten sechs darin enthaltenen Cyanmoleküle in Form von Cyanid zu gewinnen, und nachdem es gelungen war, durch Filtrieren der flüssigen Schmelze unter Anwendung von komprimierter Luft und mechanischem Auspressen des ausgeschiedenen Eisens das Cyanid im Zustande völliger Reinheit zu gewinnen, hatte man ein verhältnismäßig einfaches und für die damalige Zeit sehr rationelles Verfahren zur Herstellung von Alkalicyaniden an der Hand. Das von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler ausgebildete Verfahren kam rasch in größerem Umfang in Betrieb, und deren Produktion stieg von 26 t im Jahre 1891 auf 55 t im Jahre 1892 und 473 t im Jahre 1893. 1894 betrug die Gesamtproduktion der deutschen Cyanidfabriken schon etwa 1000 t, wovon allerdings bereits ein Viertel auf synthetischem Wege nach dem Verfahren von Siepermann (siehe später) auf den Werken der Staßfurter Chemischen Fabrik vorm. Vorster u. Grüneberg hergestellt war.

Heute ist die Produktion Europas, d. i. im wesentlichen Deutschlands und Englands, auf ein Vielfaches gestiegen, aber der weitaus größte Teil derselben entstammt den verschiedenen synthetischen Prozessen, die wir später beschreiben werden. Die Entwicklung hat sich dermaßen geändert, daß die Produktion der Gasanstalten, d. h. im wesentlichen die Ferrocyanverbindungen, zum weitaus größten Teil von anderen Industrien, wie Färbereien, Druckereien, Blaufabriken usw. aufgenommen werden, während nur ein unter Umständen verbleibender Überschuß auf Cyanide verarbeitet wird. Dadurch ist eine gewisse Abhängigkeit der beiden Produktionen voneinander entstanden, so daß es sich bei hohen Cyanidpreisen lohnen wird, mehr Ferrocyanalz auf Cyanide zu verarbeiten, während umgekehrt bei hohen Ferrocyanpreisen die Möglichkeit gegeben ist, synthetisches Cyanid auf Ferrocyanalze mit Nutzen zu verwerten.

Nach dem erwähnten Bericht von Fr. Roessler kommen für die Gewinnung reiner Cyanide heute außer dem Verfahren der Verarbeitung der Pro-

dukte der trockenen Destillation der Melasseschlempe nur noch die synthetischen Verfahren von Siepermann, G. Beilby, Castner in der vervollkommeneten Form der Elektrochemischen Fabrik „Natrium“ und der sogenannte Raschen-Prozeß der United Alkali Co. praktisch in Betracht, trotz der unzähligen, zum Teil sehr geistreichen Verfahren, die die Patentliteratur der letzten beiden Jahrzehnte gebracht hat. Das hat seinen Grund darin, daß die Erfinder nicht zu rechnen verstanden und die Anforderungen der Praxis an das zu liefernde Produkt nicht kannten oder doch zu gering einschätzten.

An das Produkt werden seitens der Abnehmer die höchsten Anforderungen gestellt. Als Standardware gilt noch immer das aus reinem Blutlaugensalz mit metallischem Natrium erschmolzene Produkt, das durch Zusatz von Chlorkalium auf den Gehalt des reinen Cyankaliums eingestellt wird. Es muß frei von störenden Verunreinigungen, besonders Schwefelverbindungen, von rein weißer Farbe sein und in kristallinischen, kompakten Stücken geliefert werden, weil es in dieser Form am besten dem zersetzenden Einfluß der Luft widersteht und weniger Veranlassung zu Vergiftungen gibt als in Pulverform. Mindergrädige oder nicht umgeschmolzene Ware wird von den Minen zurückgewiesen oder geringer bewertet. Es ist daher begreiflich, daß auch die eleganteste Synthese an dieser Klippe scheitern kann.

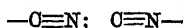
Nicht immer ist auch jenes Verfahren das vorteilhafteste, welches von billigen Rohmaterialien ausgeht. Gute Ausbeuten, geringe Abnutzung und möglichst einfache Beschaffenheit der Apparatur sind viel wesentlichere Bedingungen für einen guten Erfolg. Gerade die neuesten und im größten Umfang betriebenen Verfahren gehen von den teuersten Rohmaterialien, metallischem Natrium und reinstem Ammoniak aus und erweisen sich als ökonomischer wie alle anderen.

I. Wissenschaftlicher Teil.

Erstes Kapitel.

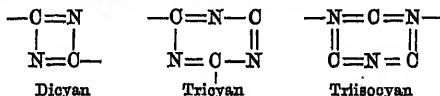
Chemie des Cyans und der Cyanverbindungen.

Die Cyanverbindungen leiten sich von einer einwertigen Atomgruppe CN ab, die in zwei verschiedenen Zuständen auftreten kann, je nachdem ein Atom des vierwertigen Kohlenstoffs mit einem Atom des dreiwertigen oder fünfwertigen Stickstoffs verbunden ist:



Es kann demnach sowohl der Kohlenstoff als auch der Stickstoff die freie Valenz besitzen und das verbindende Element sein, und daraus ergibt sich, daß zwei isomere Reihen von Cyanverbindungen möglich sind. Man unterscheidet die im ersten Fall entstehenden Verbindungen $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ als eigentliche Cyanverbindungen von den Isocyanverbindungen $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$, in denen der Stickstoff die Rolle des Bindegliedes spielt.

Das Radikal Cyan ist im freien Zustande nicht existenzfähig und tritt nur als Atomgruppe an Stelle eines Elementes in Verbindungen auf. Bei seinem Freiwerden vereinigen sich stets zwei oder mehrere Atomgruppen zu einem Molekül, z. B. $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, Dicyan (Cyangas, das gewöhnliche Cyan), $(\text{CN})_x$. Auch in vielen seiner Verbindungen treten statt der einfachen Cyangruppen die zwei- und mehrwertigen Gruppen $(\text{CN})_2$, $(\text{CN})_3$ usw. auf. Die Konstitution dieser zwei- und mehrwertigen Cyangruppen kann man sich wie folgt denken:



Als zusammengesetztes Radikal im Sinne Gay-Lussacs und Liebig's übernimmt das Cyan bei chemischen Reaktionen die Rolle eines Elements und zeigt in seinem Verhalten die größte Ähnlichkeit mit den Halogenen, insbesondere dem Chlor, so daß auch die meisten seiner Verbindungen sich denen des Chlors als analog erweisen; z. B.:

Chlor. Cl_2 ;	Cyan $(\text{CN})_2$
Chlorwasserstoff. Cl.H ;	Cyanwasserstoff. CN.H
Unterchlorige Säure. Cl.OH ;	Cyansäure CN.OH

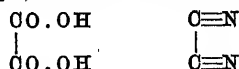
Infolge des endothermischen Charakters des Cyans sind indessen die Cyanverbindungen weit weniger beständig als die analogen Verbindungen des Chlors und der Halogene.

Die Isomerie der Cyanverbindungen und die außerordentliche Reaktionsfähigkeit des Cyans bedingt die Möglichkeit einer sehr großen Anzahl von einzelnen Cyanderivaten. Die meisten derselben, besonders diejenigen organischen Charakters, sind indessen lediglich von wissenschaftlicher Bedeutung und können hier nur insoweit berücksichtigt werden, als sie in der Industrie der Cyanverbindungen eine gewisse Rolle spielen.

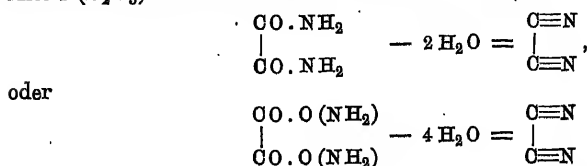
Cyan, Dicyan.

Zusammensetzung: C_2N_2 . Molekulargewicht: 52,2.

Das freie Cyan, Dicyan, C_2N_2 , gewöhnlich Cyan genannt, ist nach den Untersuchungen von Henry¹⁾ als das Dinitril der Oxalsäure



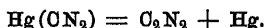
aufzufassen auf Grund seiner Bildungsweise durch Wirkung wasserentziehender Mittel (P_2O_5) auf Harnstoff oder Ammoniumoxalat:



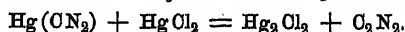
Vorkommen. Cyan kommt nicht als solches fertig gebildet in der Natur vor, findet sich dagegen in Mengen bis zu 1 Proz. in Hochofengasen²⁾ und ist von Levoir³⁾ unter den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases nachgewiesen worden.

Bildung. Das Cyan entsteht nach Morren⁴⁾ und Berthelot⁵⁾ durch direkte Vereinigung aus den Elementen in einer Stickstoffatmosphäre im Induktionsfunken, jedenfalls aber nur in geringen Mengen, da es unter den gleichen Bedingungen in seine Elementarbestandteile zerfällt. Meist ist, wie wir gesehen haben, die synthetische Bildung des Cyans aus den Elementen an die Gegenwart anderer Körper geknüpft, die mit ihm beständigere Verbindungen eingehen, wie insbesondere die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, Ammoniak oder Wasserstoff, so daß in der Regel Cyanide oder Cyanwasserstoff entstehen.

Darstellung. Trockenes, reines Cyangas erhält man außer auf dem oben angegebenen Wege durch Erhitzen der Cyanide des Quecksilbers, Goldes und Silbers. Reines Quecksilbercyanid, frei von Feuchtigkeit und basischem Salz, läßt nach Gay-Lussac⁶⁾ den größten Teil seines Cyangehaltes beim Erhitzen entweichen, während ein anderer Teil als Paracyan mit dem Quecksilber hinterbleibt.



Infolge der großen Bildungswärme des Quecksilbercyanids erfordert die Zersetzung eine hohe Temperatur, die nach Thomson⁷⁾ erniedrigt werden kann, wenn man dem Quecksilbercyanid 1 Mol. Quecksilberchlorid zufügt.



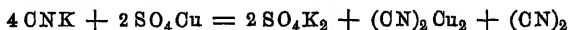
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 307. — ²⁾ Vgl. Zeitschr. f. prakt. Chem. 42, 145. — ³⁾ Ebend. 76, 445. — ⁴⁾ Jahresber. 1859, S. 34. — ⁵⁾ Bull. soc. chim. 82, 385. — ⁶⁾ Ann. chim. 77, 128. — ⁷⁾ Thermochem. Unters. 4, 390.

Man fängt das Gas über Quecksilber auf.

Berzelius schlug vor, statt des Quecksilbercyanids äquivalente Mengen von Kaliumcyanid und Quecksilberchlorid zu destillieren.

Trockenes Cyan erhält man nach Kemp¹⁾ durch Destillation eines Gemisches von 2 Tln. vollkommen trockenen Blutlaugensalzes mit 3 Tln. Quecksilberchlorid.

Auf nassem Wege erhält man Cyan nach Jacquemin²⁾ beim Erwärmen von Kupfersulfat mit Kaliumcyanid in wässriger Lösung, wobei die Hälfte des Cyans entsprechend der Gleichung



in Freiheit gesetzt wird. Zur Lösung von 2 Tln. Kupfersulfat in 4 Tln. Wasser, die auf dem Wasserbade erwärmt wird, setzt man nach und nach eine konzentrierte Lösung von 1 Tl. reinem Cyankalium, wobei man aus 10 g des letzteren 850 ccm Cyangas erhält. Aus dem zurückgebliebenen Cuprocyanid kann man eine weitere Entwicklung von Cyangas erhalten, wenn man es mit Eisenchloridlösung in geringem Überschuß oder mit Braunstein und Essigsäure gelinde erwärmt. Bei Verwendung von käuflichem Cyankalium enthält das Gas leicht etwas Kohlensäure.

Kolb³⁾ wollte Cyan durch Einwirkung von Braunstein und Kaliumbisulfat auf Blutlaugensalz erhalten haben, was aber nach Harzen-Müller⁴⁾ unzutreffend ist, indem dabei nur Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoff auftreten.

Physikalische Eigenschaften. Das Cyan ist ein farbloses Gas von eigentümlichem, stechendem Geruch und heftiger Reizwirkung auf Nase und Augen. Weniger giftig als Blausäure, reizt und entzündet es die Schleimhäute und erzeugt Krämpfe, Atemnot und allgemeine Lähmung⁵⁾. Es macht defibriniertes Blut dunkel, methämoglobinhalzig, und verändert und zerstört die roten Blutkörperchen. Das Blut mit Cyan vergifteter Tiere zeigt nach Menegazzi⁶⁾ dieselben Veränderungen des Absorptionsspektrums, wie totes Blut nach Absorption von Cyangas.

Die Bildung des Cyans aus den Elementen verläuft nach Thomson unter Wärmeabsorption. Nach Berthelot⁷⁾ verbraucht sie pro Molekel C_2N_2 82 000 Kal., nach Thomson⁸⁾ 67 370 Kal.

Das spezifische Gewicht des Cyangases ist nach Gay-Lussac 1,8064, nach Thomson 1,80395 gegen Luft = 1, der Lichtbrechungsindex nach Chappuis und Rivière⁹⁾ bei 0° und 760 mm Druck 1,000 825.

Das Cyan ist löslich in Wasser von 20° im Verhältnis von 4,5:1, in Äther von 5:1, in Alkohol von 23:1 und in Eisessig von 80:1 Vol. Von Quecksilber wird das Gas nach Amagat¹⁰⁾ unter verstärktem Druck in merklichen Mengen gelöst. In großen Mengen wird es von Holzkohle adsorbiert; nach Hunter¹¹⁾ nimmt frisch ausgeglühte Kokosnußkohle folgende Mengen auf:

bei 760	1169,6	1291,2	1628,8	1873,4	2204,7	2678,2 mm Druck
107,5	107,7	110,3	112,0	115,4	121,0	124,9 Vol.

¹⁾ Phil. Mag. Journ. 22, 179. — ²⁾ Compt. rend. 100, 1005. — ³⁾ Zeitschr. f. prakt. Pharm. 10, 311. — ⁴⁾ Ann. Chem. 58, 102. — ⁵⁾ Vgl. Lewin, Toxikol. 2. Aufl., S. 168. — ⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 273, Ref. — ⁷⁾ Ann. chim. phys. [5] 18, 437. — ⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1392. — ⁹⁾ Compt. rend. 108, 37. — ¹⁰⁾ Ebend. 68, 1170. — ¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 281.

Unter Atmosphärendruck verdichtet sich das Cyan bei $-20,7^{\circ}$, bei 3,3 Atm. Überdruck bei $+15^{\circ}$ zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,866 bei $17,2^{\circ}$ nach Faraday und einem Lichtbrechungsvermögen von 1,316 (Brewster), die nach Kemp die Elektrizität nicht leitet.

Die Dampfspannung des Cyans beträgt nach Faraday ¹⁾:

bei $-12,2^{\circ}$	$-6,7^{\circ}$	$-2,8^{\circ}$	0°	$+2,6^{\circ}$	$+6,9^{\circ}$	$+8,9^{\circ}$	$+10^{\circ}$
Atm. 1,58	1,89	2,20	2,87	2,72	3,00	3,17	3,28
bei $+11,1^{\circ}$	$17,2^{\circ}$	$21,1^{\circ}$	$23,3^{\circ}$	$34,2^{\circ}$	$35,0^{\circ}$	$39,4^{\circ}$	
Atm. 3,36	4,00	4,50	4,79	6,50	6,64	7,50	

Bunsen ²⁾ fand höhere Werte:

bei $-20,7^{\circ}$	-10°	0°	$+10^{\circ}$	$+15^{\circ}$	$+20^{\circ}$
Atm. 1,00	1,85	2,70	3,80	4,80	5,00

Die Flüssigkeit erstarrt wenig unter -30° zu einer strahlig-kristallinen, eisähnlichen Masse, deren Schmelzpunkt bei $-34,4^{\circ}$ liegt. Auch bei rascher Verdampfung, beim Durchblasen von Luft durch die Flüssigkeit, tritt Verfestigung ein. Das spezifische Gewicht des festen Cyans fand Faraday gleich dem des flüssigen.

Flüssiges Cyan löst nach Gore ³⁾ nur wenige Substanzen, besonders Jod, bei gewöhnlicher Temperatur, Campher, Schwefelkohlenstoff und Wasser nur in geringem Grade.

Die Darstellung von flüssigem Cyan als Laboratoriumsversuch aus Quecksilbercyanid oder mit Cyan gesättigter Holzkohle in der Faradayschen Röhre beschreiben Davy und Faraday bzw. A. W. Hofmann ⁴⁾ und Melsens ⁵⁾.

Chemisches Verhalten. Absolut rein und trocken ist das Cyangas in verschlossenen Röhren unbegrenzt haltbar, gibt aber nach Schützenberger ⁶⁾ einen schwarzen Beschlag auf dem Glas bei Anwesenheit der geringsten Spur von Feuchtigkeit. Die wässrige Lösung ist wenig haltbar und färbt sich bald braun unter Abscheidung von Azulminsäure, Bildung von Ammoniaksalzen, Oxamid, Harnstoff und Blausäure. Ein geringer Säurezusatz vermag diese Zersetzung nur aufzuhalten.

Das Cyangas kann beträchtlich hohe Temperaturen vertragen und zersetzt sich erst beim Durchleiten durch eine auf Kirschrothglut erhaltene Porzellanröhre in geringem Maße; nach Schützenberger erfolgt der Zerfall leicht bei Gegenwart als Kontaktkörper wirkender Substanzen. Spontan zerfällt das Cyan in seine Elemente durch Initialzündung. Derselbe Zerfall tritt nach Berthelot ⁷⁾ unter dem Einfluß des elektrischen Funkens ein. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserstoff entsteht Blausäure. Flüssiges Cyan geht beim Erhitzen auf 500° in Paracyan über.

Das Cyan ist brennbar mit charakteristisch purpurfarbener, bläulich und ganz außen grünlich gesäumter Flamme und verbrennt zu Kohlensäure und Stickstoff. Die Verbrennungswärme beträgt nach Thomson ⁸⁾ für $C_2N_2 + O_4$ 261.290 cal. Die Flamme des Cyans besteht aus fünf Zonen und ist von Smithells und Dent ⁹⁾ studiert worden.

¹⁾ Ann. Chem. 56, 158. — ²⁾ Ann. Phys. 46, 101. — ³⁾ Chem. News. 24, 303. — ⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 658. — ⁵⁾ Compt. rend. 77, 781. — ⁶⁾ Bull. soc. chim. [2] 48, 306. — ⁷⁾ Compt. rend. 95, 955. — ⁸⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 18, 1892. — ⁹⁾ Chem. Soc. Journ. 1894, I, 603.

Das Spektrum der Cyanflamme erstreckt sich von der Fraunhoferschen Linie a bis L im Ultraviolett, und ist von außerordentlicher Schönheit; es weist Linien aller Farbenschattierungen auf, besonders breite und helle Bänder in Rot, Orange, Grün, Blau und Violett, namentlich bei der Verbrennung im Sauerstoff.

Mit Sauerstoff gemengt explodiert das Gas mit größter Heftigkeit und liefert dabei die gleichen Produkte wie bei der Verbrennung; auch durch Platinschwamm tritt nach Wöhler über 290° Spaltung im gleichen Sinne ein.

Chlor wirkt nur in feuchtem Zustand und bei Gegenwart von Sonnenlicht unter Bildung von Tetrachlorkohlenstoff und Stickstoff auf das Cyan ein. Mit wässriger Salzsäure bildet das Cyan nach Zettel¹⁾ Oxamid, mit alkoholischer nach Volhard²⁾ Oxalsäureester und Äthylchlorid, mit Unterchlorigsäuregas zerfällt es in Chloreyan, Kohlensäure und Stickstoff unter Freiwerden von Chlor.

Metallisches Kalium und Natrium verbrennen in Cyangas mit lebhafter Lichtentwicklung unter Bildung der entsprechenden Cyanide. Zink vereinigt sich nach Berthelot³⁾ schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 100° mit Cyangas. Bei 300° wirken Cadmium und Eisen, bei 500 bis 550° Kupfer und Blei auf Cyangas unter Bildung von Cyaniden ein, wobei aber gleichzeitig kohlige Ausscheidungen und Stickstoffbildung auftreten.

Gegen wässrige Alkalien verhält sich das Cyan teilweise ähnlich dem Chlor; es werden neben Cyaniden Cyanate gebildet; doch wird ein Teil des Cyans auch in anderer Weise zersetzt, indem gleichzeitig Azulminsäure, Blausäure, Ammoniak und Harnstoff auftreten.

Wie bereits erwähnt, geht das Dicyan C_2N_2 beim Erhitzen auf nicht zu hohe Temperatur durch Polymerisation in das

Paracyan $(CN)_x$

über. Die chemische Konstitution dieser Verbindung ist noch nicht genau festgestellt. Sie wird von einigen als Tricyan angesprochen, während andere, z. B. Klason⁴⁾ und Mulder⁵⁾, ihr die Formel des Hexacyan $(CN)_6$ zusprechen zu sollen glauben.

Das Paracyan wurde zuerst von Johnston⁶⁾ als von gleicher Zusammensetzung wie das Dicyan (Cyan) bei der Darstellung des letzteren aus Quecksilbercyanid erkannt und daher als Paracyan bezeichnet. Bei dieser Reaktion geht nur ein Teil des Cyans in Paracyan über. Troost und Hautefeuille⁷⁾ haben gezeigt, daß freies Quecksilber durch Salpetersäure oder einen Strom von Cyangas beseitigt werden kann, sowie daß die Bildung von Paracyan bei der Destillation des Cyanquecksilbers mit wachsendem Druck bedeutend steigt, so daß beispielsweise bei 440° im geschlossenen Rohr 40 Proz. des Cyans in Paracyan übergehen.

Eine vorteilhafte Darstellungsmethode ist von Hittorf⁸⁾ in der Elektrolyse von Cyankaliumlösung gefunden worden, wobei unter beträchtlicher lokaler Wärmersteigerung alles Cyan in Form von Paracyan gewonnen wird. Aus trockenem Cyangas wird mit Hilfe des elektrischen Stromes nach Schützen-

¹⁾ Wien. akad. Monatsh. 14, 223. — ²⁾ Ann. Chem. 158, 118. — ³⁾ Compt. rend. 89, 2. — ⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 34, 152. — ⁵⁾ Réc. des trav. chim. Pays-Bas 6, 199. — ⁶⁾ Ann. Phys. 73, 83. — ⁷⁾ Compt. rend. 66, 735 f. — ⁸⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 616.

berger ¹⁾ ein Paracyan gewonnen, das sich von dem gewöhnlichen durch seine Löslichkeit in Alkohol, Alkalien und Ammoniak unterscheidet.

Das Paracyan stellt eine braunschwarze, lockere Masse dar, die nicht in Wasser, Alkohol, Alkalien und Ammoniak (s. dagegen oben) löslich ist und von Salpetersäure nicht angegriffen wird, sich aber in konzentrierter Schwefelsäure unter Zersetzung löst. Beim Kochen mit Kalilauge bildet sich daraus Kaliumcyanat. Es verträgt beträchtliche Wärme, ohne sich zu zersetzen, verflüchtigt sich aber bei Rotglut in Form von Dicyan ohne Rückstand, wenn es frei von Kohle war. Im geschlossenen Rohr konnten Troost und Haute-feuille (a. a. O.) gelegentlich eine Sublimation in quadratischen Prismen beobachten. Nach denselben Autoren erfolgt die vollständige Umwandlung des Paracyans in Dicyan bei 860°. Die Umwandlungsspannung beträgt in Millimeter Quecksilber:

bei 502°	506°	559°	575°	587°	599°	601°	629°	640°
54	56	123	129	157	275	818	868	1310

Im Wasserstoffstrom erhitzt liefert das Paracyan Cyanammonium unter Abscheidung von etwas Kohle.

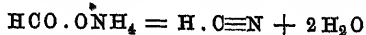
Cyan und Wasserstoff.

1. Cyanwasserstoffsäure (Blausäure).

Zusammensetzung: ONH. Molekulargewicht: 27,018.

Wie das Cyan als das Dinitril der Oxalsäure, so ist die Cyanwasserstoffsäure als das Nitril der Ameisensäure $\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$ zu betrachten. Sie ist im freien Zustande und in ihren Salzen nur in einer Form bekannt, obgleich ihre Ester mit organischen Radikalen in zwei isomeren Reihen, den Nitrilen oder Alkylcyaniden: $\text{N}\equiv\text{C}-\text{R}$, und den Isonitrilen oder Carbylaminen: $\text{R}-\text{N}=\text{C}$ oder $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$, existieren. Indessen macht sich bei gewissen Salzen der Blausäure immerhin eine Tautomerie geltend; während nämlich diese Salze in der Regel als Nitrile reagieren, also der Konstitution $\text{N}\equiv\text{C}.\text{Me}$ entsprechend sich verhalten, reagiert das Silbersalz im Sinne der Isonitrilformel $\text{Ag}-\text{N}\equiv\text{C}$. Neff ²⁾ nimmt auf Grund des Verhaltens von Salzsäure gegen alkoholische und ätherische Lösungen von Blausäure für diese und deren Salze durchweg die Isocyanformel mit zweiwertigem Kohlenstoff, also $\text{H}-\text{N}=\text{C}$ und $\text{Me}-\text{N}=\text{C}$, an, und Wade ³⁾ glaubt, daß sich die Nitrilkonstitution aus der Isonitrilform erst bei höherer Temperatur umlagert.

Die Konstitution der Blausäure bzw. die Auffassung als Nitril der Ameisensäure erbrachte Döbereiner ⁴⁾ durch trockene Destillation des ameisensauren Ammoniums, das sich dabei im Sinne der Gleichung

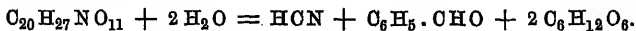


umsetzt.

Vorkommen. Die Blausäure tritt vielfach in Pflanzenextrakten auf, dürfte aber als solche in Pflanzen kaum oder doch nur als Zwischenstufe vorkommen und durch Spaltungen oder Fermentwirken aus Amygdalin und dergleichen gebildet werden. Doch fand Greshoff in einigen javanischen Pflanzen die Säure in so lockerer Bindung, daß sie sofort nach Abtötung der

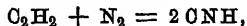
¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 43, 306. — ²⁾ Ann. Chem. 287, 265. — ³⁾ Proc. Chem. Soc. 16, 156. — ⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 2, 90.

Zellen auftrat. Das Amygdalin zerfällt unter dem Einfluß des Emulgins, eines ungeformten Ferments, nach Liebig und Wöhler¹⁾ in Blausäure, Benzaldehyd und Traubenzucker:



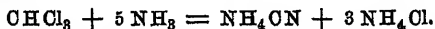
Dasselbe gilt auch für das von Guldensteden-Egeling²⁾ beobachtete Vorkommen im tierischen Organismus. Gautier denkt sich ihre Bildung in den Pflanzen durch Einwirkung von Formaldehyd auf Salpeter. Hébert ist der gleichen Ansicht und erblickt in der zu Kondensationen und Anlagerungen befähigten Blausäure ein wichtiges Glied im Aufbau der Eiweißsubstanzen.

Bildung. Direkt aus den Elementen unter der Wirkung des elektrischen Stromes erhielt Dewar³⁾ Blausäure neben Acetylen bei Benutzung röhrenförmiger Kohlen, an deren positivem Pol Wasserstoff, während am negativen Luft in den Lichtbogen eingeleitet wurde. Boillot⁴⁾ beobachtete die Bildung von Blausäure aus Cyan und Wasserstoff durch dunkle elektrische Entladung, Berthelot⁵⁾ sowohl durch den elektrischen Funken als Erhitzen auf 500 bis 550°. Sie entsteht nach Perkin⁶⁾ durch den elektrischen Funken aus einem Gemisch von Acetylen und Stickstoff nach der Gleichung:



oder aus einem Gemenge von Ätherdampf und Ammoniak, nicht aber Stickstoff. Gruskiewicz⁷⁾ konnte reichliche Blausäurebildung beobachten, wenn er ein Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff der Wirkung des elektrischen Funkens aussetzte, wobei sich ein Verhältnis von 52 Kohlenoxyd : 31 Stickstoff und 17 Wasserstoff als am günstigsten erwies. Hoyer-mann⁸⁾ setzt ein Gemisch von Ammoniak und Benzoldampf, der dabei in Acetylen zerfällt, der Wirkung des elektrischen Funkens aus; bei dem Verhältnis 1 Acetylen : 2 Ammoniak und bei 120 Amp. und 70 Volt will er 60 bis 70 Proz. Acetylen in Blausäure übergeführt haben.

Nach Kuhlmann⁹⁾ entsteht Blausäure beim Überleiten von Alkoholdampf mit Stickoxyd über rotglühenden Platinschwamm, nach Heintz¹⁰⁾ auf dem gleichen Wege aus Chloroform und Ammoniak, oder beim Erhitzen von Chloroform mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 180 bis 190° nach der Gleichung:



Nach A. W. Hofmann¹¹⁾ tritt schon Blausäurebildung beim Vermischen von Chloroform mit Ammoniak und Kalilauge ein. Würtz¹²⁾ hat gefunden, daß das Methylamin beim Durchleiten durch glühende Röhren in Cyanwasserstoffsäure, Ammoniak, Methan und Wasserstoff zerfällt. Ihre Entstehung im tierischen und pflanzlichen Organismus durch Fermentwirkungen, aus Formamid durch Wasserentziehung, sowie bei der pyrogenen Zersetzung stickstoffhaltiger Tier- und Pflanzenstoffe ist bereits erwähnt und deren Wichtigkeit für die Industrie hervorgehoben worden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 22, 1. — ²⁾ Arch. f. d. ges. Physiol. 28, 578. —

³⁾ Chem. News 89, 282. — ⁴⁾ Compt. rend. 76, 1182. — ⁵⁾ Ebend. 89, 2. —

⁶⁾ Jahresber. 1870, S. 399. — ⁷⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 82. — ⁸⁾ Chem.-Ztg.

26, 70. — ⁹⁾ Ann. Chem. Pharm. 29, 284. — ¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10,

369. — ¹¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 116. — ¹²⁾ Ann. chim. phys. 30, 454.

Auch in Rauchgasen tritt die Blausäure auf. Habermann¹⁾ fand im Rauch von 100 g österreichischer Zigarren (= 20 bis 25 Stück) 0,0049 g Blausäure.

Darstellung. Zur Darstellung von wasserfreier Blausäure leitet Vauquelin einen Strom trockenen Schwefelwasserstoffs über erhitztes Cyanquecksilber, wobei die fortschreitende Schwarzfärbung der Masse einen Überschuß an Schwefelwasserstoff vermeiden läßt. Blythe²⁾ benutzt statt dessen trockenes Cyankalium, über das er einen Strom von Arsenwasserstoffgas leitet. In fast theoretischer Menge und nahezu wasserfrei soll man das Gas nach Wade und Panting³⁾ erhalten durch Auftropfen einer Mischung gleicher Raumteile Schwefelsäure und Wasser auf das 98proz. Cyankalium des Handels.

Aus der wässrigen Lösung, wie sie nach den im folgenden zu erwähnenden Verfahren gewonnen wird, läßt sich die wasserfreie Säure nach Trautwein⁴⁾ durch Absorption des Wassers mittels Chlorcalcium wie folgt gewinnen: Man trägt geschmolzenes Chlorcalcium nach und nach in die wässrige Lösung ein, worauf sich fast wasserfreie Blausäure über der konzentrierten Chlorcalciumlauge absetzt und durch Wiederholung dieser Behandlung oder Destillation über Chlorcalcium gänzlich rein erhalten wird. Gay-Lussac, Gautier, Robiquet und Wöhler trockneten den Blausäuredampf direkt aus den Entwicklungsgefäßen in langen, mit Marmor und Chlorcalcium gefüllten Röhren.

Die wässrige Lösung der Blausäure wird gewöhnlich durch Destillation einer Mischung von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt, wobei allerdings nur ein Teil des Cyans als Blausäure gewonnen wird. 3 Tle. grob gepulvertes Blutlaugensalz werden in einem Kolben oder einer Retorte mit einem Gemisch aus 2 Tln. englischer Schwefelsäure und 4 bis 6 Tln. Wasser übergossen und in eine gekühlte Vorlage in Wasser bis nahe zur Trockne destilliert. Bei Verwendung eines Kolbens wird der Kühler direkt durch ein schräg nach unten gebogenes Rohr am Hals des Kolbens befestigt und die Kühlröhre wenig in das vorgeschlagene Wasser eintauchen lassen; bei Benutzung einer Retorte muß zur Vermeidung des Überspritzens und Aufsteigen eines kleinen, dünnen Häutchens einer blauen Substanz in die Vorlage der Hals derselben schräg nach oben gerichtet sein und die Vorlage im übrigen in beschriebener Weise durch einen Liebig'schen Kühler mit der Retorte verbunden werden. Die Zersetzung des Blutlaugensalzes erfolgt im Sinne nachstehender Gleichung:



Nach Robiquet⁵⁾ ist die Darstellung der wässrigen Blausäure durch Destillation von Cyankalium mit verdünnter Schwefelsäure wegen der niedrigeren Bildungstemperatur weit bequemer. Gautier schlägt vor, dazu die rohe Cyankaliumschmelze zu verwenden, Robiquet benutzt den wässrigen Auszug derselben. C. Cork⁶⁾ umgeht die Destillation durch Fällen der Lösung des Cyankaliums mit Weinsäure und Trennen der wässrigen Blausäurelösung vom ausgeschiedenen Weinstein durch Filtration.

Der Gehalt der wässrigen Blausäure ist abhängig von der bei der Darstellung verwendeten Wassermenge. Die Ausbeuten werden von Gay-Lussac

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 37, 1 f. — ²⁾ Jahresber. 1869, S. 617. — ³⁾ Chem. Soc. Proc. 1897/98, S. 49. — ⁴⁾ Rep. Pharm. 11, 13. — ⁵⁾ Journ. Pharm. 17, 653. — ⁶⁾ Journ. chim. méd. 7, 554.

und Wackenröder zu 66, von Liebig zu 90, von Mitscherlich, Geiger u. a. zu 75 Proz. angegeben.

Physikalische und physiologische Eigenschaften. Die chemisch reine wasserfreie Blausäure ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von betäubendem, an Bittermandelöl erinnernden Geruch und sowohl als Gas wie auch als Flüssigkeit ein außerordentlich starkes Gift. Meerschweinchen sterben nach etwa $\frac{1}{1000}$ mg, für Menschen wirken 0,05 g tödlich, wenn auch ausnahmsweise Fälle von 0,1 g und angeblich sogar 1 g bei raschem Einschreiten zur Genesung führten. Das Wesen der Giftwirkung ist noch nicht genau bekannt. Becker¹⁾ hat Untersuchungen darüber angestellt und berichtet, daß sie mit konvulsivischen Zuckungen unter Übergang in Empfindungslosigkeit beginnt und nach wenigen Sekunden mit tödlicher Erstarrung endet. Als Gegengift empfiehlt Lang²⁾ subkutane Injektion von Natriumthiosulfat, um das Cyan als Rhodanwasserstoff zu binden, Krohl³⁾ verordnet Gaben von Wasserstoffsuperoxyd, welches die Blausäure in Oxamid überzuführen imstande ist. Die Firma E. Merck in Darmstadt bringt zu diesem Zweck eine 3proz. Lösung für Magenspülungen in den Handel.

Die flüssige Cyanwasserstoffsäure besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,70583 bei 7° und 0,6967 bei 18°. Das spezifische Gewicht ihres Dampfes ist nach Gay-Lussac gegen Luft = 0,9476, nach Gautier⁴⁾ 0,969 bei 31° und 0,910 bei 187°. Die Bildungswärme aus den Elementen berechnet Thomson⁵⁾ entgegen den Angaben Berthelots⁶⁾ zu — 28360 Kal. Ihre molekulare Verbrennungswärme bei 18° beträgt nach Thomson 158,620, bei konstantem Druck nach Berthelot 159,3 Kal. und ihr Molekularbrechungsvermögen nach Kannonikow 10,17. Der Brechungsexponent ist nach Bleekrode 1,254 für die Linie D und 1,264 für Sonnenlicht bei 19°C.

Die Cyanwasserstoffsäure siedet unzersetzt bei 26,5°C und erstarrt bei — 15° zu einer farblosen, faserig kristallinischen Masse. Schultz⁷⁾ will beobachtet haben, daß völlig wasserfreie Säure noch bei — 37° flüssig bleibt. Nach Tammann⁸⁾ ist der Schmelzpunkt vom Druck abhängig:

Druck kg	Schmelzpunkt bei angegeb. Druck Grad	Druck kg	Schmelzpunkt bei angegeb. Druck Grad
0	— 14,3	2500	+ 30,4
500	— 2,8	3000	+ 37,4
1000	+ 7,18	3500	+ 43,9
1500	+ 15,4	4000	+ 50,1
2000	+ 23		

Die Blausäure hat schon bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr hohe Dampftension (bei 4,5° bereits 2 Atm.), so daß ein Tropfen an einem Glasstab an der Luft erstarrt. Auch durch Blasen eines Luftstroms auf eine dünne Schicht wird sie zum Erstarren gebracht.

¹⁾ Inaug.-Diss. Berlin 1893. — ²⁾ Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol. 56, 75. — ³⁾ Arb. d. pharm. Inst. Dorpat 7, 131. — ⁴⁾ Ann. chim. phys. [4], 17, 103. — ⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1892. — ⁶⁾ Ann. chim. phys. [5] 6, 433. — ⁷⁾ Seher. Ann. 6, 310. — ⁸⁾ Wied. Ann. 68, 578.

Die Cyanwasserstoffsäure ist mit Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform in jedem Verhältnis mischbar. Beim Vermischen mit Wasser tritt Temperaturerniedrigung von $+14^{\circ}$ auf -9° und Volumverminderung ein. Bei niedriger Temperatur bildet sich nach Gautier das bei -22° schmelzende Hydrat $\text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$.

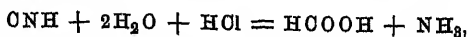
Ure gibt folgende Tabelle über das Volumgewicht und den Gehalt wässriger Blausäurelösungen bei normaler Temperatur:

Vol.-Gew.	Proz. HCN	Vol.-Gew.	Proz. HCN	Vol.-Gew.	Proz. HCN
0,9570	16,0	0,9923	5,0	0,9970	2,3
0,9768	10,6	0,9930	4,6	0,9973	2,1
0,9815	9,1	0,9940	4,0	0,9974	2,0
0,9840	8,0	0,9945	3,6	0,9975	1,77
0,9870	7,3	0,9952	3,2	0,9978	1,68
0,9890	6,4	0,9958	3,0	0,9979	1,60
0,9900	5,8	0,9964	2,7	0,9988	1,00
0,9914	5,3	0,9967	2,5		

Chemisches Verhalten. Die freie Säure gilt als wenig beständig, da sie schon nach kurzer Zeit in verschlossenen Gefäßen unter Braunfärbung Azulminsäure ausscheidet, aus der nach Lescoeur und Rigant¹⁾ durch Extraktion farblose, feste Cyanurwasserstoffsäure ausgezogen werden kann. Nach Gautier aber ist ein geringer Gehalt von Cyanammonium die Ursache der Zersetzung, und Lescoeur und Rigant beobachteten die gleiche Wirkung durch Spuren von Cyankalium. Absolut reine Blausäure kann lange aufbewahrt werden.

Die wässrige Lösung der Blausäure besitzt in starker Verdünnung den angenehm aromatischen Geruch nach zerriebenen bitteren Mandeln, der auf Zusatz von Alkalicarbonaten, aus deren Lösung sie die Kohlensäure auszutreiben vermag, verschwindet. Sie schmeckt nicht sauer und zeigt auch keine saure Reaktion auf Pflanzenfarbstoffe. Die Carbonate der alkalischen Erden, sowie Borsalze vermag sie selbst beim Kochen nicht zu zersetzen. Sie löst leicht Quecksilberoxyd, vermag aber mit anderen Metalloxyden nur dann Salze einzugehen, wenn durch Anwesenheit anderer Salze oder Basen Gelegenheit zur Doppelsalzbildung gegeben ist.

Mit Silbernitrat erzeugt die Lösung einen weißen, käsigen Niederschlag von Cyansilber; Eisensalzlösungen reagieren nur bei Gegenwart von Alkali und etwas Ferrisalz unter Bildung von Berlinerblau. Mit Schwefelammoniumlösung entsteht Ammoniumrhodanat. Durch verdünnte Säuren, besonders Salzsäure und Schwefelsäure, wird sie in Ameisensäure und Ammoniak übergeführt:



weshalb bei ihrer Herstellung auf nassem Wege ein Überschuß an Säure vermieden werden muß. Beim Einleiten von Chlor in wässrige Blausäurelösung entweicht Chlorcyan. Von naszierendem Wasserstoff oder freiem Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwamm wird die Lösung bei 110° in Methylamin übergeführt. Durch Elektrolyse zerfällt die konzentrierte Lösung in Kohlensäure und Ammoniak.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 2163.

Das chemische Verhalten der wasserfreien Säure stimmt mit dem vorbeschriebenen der wässrigen Lösung überein. Läßt man den Dampf der Säure durch ein glühendes Porzellanrohr streichen, so zerfällt er teilweise in Cyan, Wasserstoff und Stickstoff, bei Gegenwart von Eisen scheidet sich dabei gleichzeitig noch Kohlenstoff ab. Unter der Wirkung der elektrischen Entladung tritt dagegen nur unvollständige Zersetzung ein. Beim Elektrolysieren der flüssigen Säure zwischen Platinelektroden tritt am negativen Pol Wasserstoff auf, während sich am positiven Pol Platincyanoxyd bildet. Beim längeren Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° geht sie in einen festen, schwarzen, polymeren Körper über, der beim Erhitzen unter Hinterlassung von Kohle in Cyan und Cyanammonium zerfällt.

Der Dampf der Blausäure verbrennt angezündet mit violetter, wenig leuchtender Flamme. Mit Sauerstoff gemischt explodiert er bei Zündung durch den elektrischen Funken. Über glühendem Kupferoxyd verbrennt er zu Kohlensäure, Stickstoff und Wasser. Bleisuperoxyd erhitzt sich im Blausäuredampf selbsttätig bis zur Glut. Chlorgas zersetzt die wasserfreie Säure im Sonnenlicht in Chlorwasserstoff und Chlorcyan, in Chloroformlösung in Cyanurchlorid, in ätherischer Lösung entsteht dabei gleichzeitig das Additionsprodukt der Blausäure mit Chlorwasserstoff, in alkoholischer Lösung entsteht Chloracetylcarbaminsäureester $C_3H_{15}Cl, N_2O_4$.

Mit den Halogenwasserstoffsäuren und vielen Halogensalzen geht die Blausäure wohl charakterisierte Verbindungen ein. Die Alkalimetalle verwandeln sich beim Erhitzen im Blausäuredampf unter Wasserstoffabspaltung in die entsprechenden Cyanide.

Wie erwähnt, existiert auch von der Cyanwasserstoffsäure, ähnlich wie vom Cyan, ein Polymer, der

Tricyanwasserstoff, $(CNH)_3$,

der als das Dinitril der Aminomalonsäure, $NH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \diagup CN \\ \diagdown CN \end{smallmatrix}$, aufzufassen ist und nach Wippermann und Lange¹⁾ entsteht, wenn wässrige Blausäure längere Zeit mit ätzenden oder kohlensaurigen Alkalien in Berührung bleibt.

Er bildet, aus Alkohol kristallisiert, trikline Individuen, die sich bei 140° bräunen und bei 180° schmelzen, beim Erhitzen auf höhere Temperatur aber unter Entwicklung von Blausäuredämpfen explosionsartig verpuffen. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 0,55, bei 100° 9 bis 10 Tle. der Säure, die auch in heißem Alkohol und Benzol, aber schwer in Äther löslich ist und beim Kochen mit Wasser oder Barythydratlösung sich unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt.

2. Salze der Cyanwasserstoffsäure.

Die in ihrem Verhalten den Salzen der Halogenwasserstoffsäuren sehr ähnlichen Cyanide entstehen wie jene durch Substitution des Wasserstoffs des Halogens durch Metalle.

Von den einfachen Cyaniden sind nur die der Alkalien und alkalischen Erden, sowie des Quecksilbers in Wasser löslich. Die der Alkali- und Alkalierdmetalle schmelzen bei dunkler Rotglut ohne Zersetzung und

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 99; 7, 767.

zersetzen sich bei dieser Temperatur unter Erglügen mit metallischem Magnesium unter Bildung von Magnesiumnitrit und Metallcarbid. Die Cyanide der Schwermetalle sind bei Rotglut nicht beständig und zersetzen sich beim Erhitzen mit Magnesium unter Explosionserscheinungen zu Magnesiumnitrit, Metall und Kohle¹⁾.

Die einfachen Cyanide geben beim Kochen mit Salzsäure ihren gesamten Cyangehalt in Form von Blausäure ab. Sie besitzen eine außerordentliche Fähigkeit zur Bildung von Doppelsalzen unter sich und mit anderen Salzen, Metalloxyden saurer und basischer Natur, sowie vielen anderen Körpern. Viele Sulfide der Schwermetalle sind in Cyankaliumlösung löslich, Gold und Silber werden aus ihren Erzen in lösliche Verbindungen übergeführt, aus deren Lösungen sie durch metallisches Zink gefällt werden können und selbst Platin geht beim Schmelzen mit Cyankalium in lösliches Kaliumplatinocyanür über.

Unter den Doppelcyaniden zeigen manche, z.B. die des Silbers, Quecksilbers, Zinks und Cadmiums, vor allem des Eisens, Kobalts und Nickels ein verschiedenes Verhalten gegen die Einwirkung von Säuren, z.B. von Salzsäure. Jene, die dabei ihr gesamtes Cyan in Form von Cyanwasserstoff abgeben, sind als Cyanide, bzw. Doppelsalze derselben in chemischem Sinne aufzufassen. Die anderen, z.B. Ferrocyankalium, geben selbst bei der Destillation mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure nur die Hälfte ihres Cyangehalts frei und zersetzen sich nur vollständig beim Kochen mit einem Gemisch von 3 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf 1 Tl. Wasser. Sie spalten beim Behandeln mit kalter, konzentrierter Salzsäure überhaupt keine Blausäure ab, sondern es wird eine neue Säure, im vorliegenden Fall Ferrocyanwasserstoffsäure abgeschieden, in der das Schwermetall chemisch an das Cyan gebunden enthalten ist.

Sie sind daher nicht mehr als Doppelsalze der Alkalicyanide anzusehen, sondern müssen als Salze dieser komplexen, metallhaltigen Cyanwasserstoffsäuren betrachtet werden, wie dies später noch ausführlicher erörtert werden soll.

Unter den Cyaniden erwähnen wir als wichtigste die folgenden:

Cyanammonium, NH_4CN . Das Salz entsteht nach Figuier²⁾ aus Methan, und Stickstoff unter dem Einfluß dunkler, elektrischer Entladung, aus Chloroform und Wasserstoff, sowie nach Langlois³⁾ beim Leiten von Ammoniakgas durch ein Rohr mit glühenden Kohlen. Nach Lance⁴⁾ werden beim Leiten eines Gemisches von Ammoniak Wasserstoff und Stickstoff über auf 1100° erhitzte Kohle 70 Proz. des entstehenden Cyans auf Kosten des freien Stickstoffs gebildet, wenn das Gasgemenge im folgenden Verhältnis gemischt ist: $\text{NH}_3 = \frac{1}{26}$ des Gemisches von (N:10 H).

Cyanammonium findet sich deshalb unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohle. Meusel fand es unter den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases, Weißer im Kokereigaswasser des Ostrauer Reviers in Mengen von 0,125 g CNH pro Liter.

Darstellung. Das feste Salz erhält man nach Bineau⁵⁾ durch Erhitzen eines Gemisches von Salmiak und Cyankalium oder Quecksilbercyanid, oder von 3 Tln. gelbem Blutlaugensalz und 2 Tln. Salmiak auf 100° unter Abkühlung der Dämpfe.

¹⁾ Vgl. Eidmann, Journ. f. prakt. Chem. [2], 59, 1. — ²⁾ Journ. pharm. chim. [6] 13, 314. — ³⁾ Jahresber. 22, 84. — ⁴⁾ Compt. rend. 124, 819. — ⁵⁾ Ann. Chem. 82, 230.

Die wässrige Lösung des Salzes gewinnt man durch Fällen oder vorteilhafter Destillieren der wässrigen Lösungen von Quecksilbercyanid und Chlorammonium, oder nach Bineau durch Destillation eines Gemisches von 3 Tln. gelben Blutlaugensalzes und 2 Tln. Salmiak auf 10 Tle. Wasser.

Physikalische Eigenschaften. Cyanammonium kristallisiert nach P. Groth¹⁾ in farblosen Würfeln, die in verschlossenen, mit Eis gekühlten Gefäßen einige Zeit haltbar sind. Die Bildungswärme beträgt nach Berthelot²⁾ bei der Vereinigung von gelöster CNH und gelöstem NH₃ etwa 1300 cal, von CNH (Gas) und CH₃ (Gas) = NH₄CN (fest) + 20,500 cal. Es siedet bei 36°, und die Dampfdichte ist nach Deville und Troost³⁾ 0,79 (ber. 0,76). Die Dampfspannung fand Isambert⁴⁾ wie folgt:

t°	7,4	9,2	9,8	9,4	10,2	11,0	11,2	11,4
Millimeter . . .	176,7	196,0	200,0	202,0	214,0	227,4	234,0	235,4
t°	12,0	14,3	14,4	15,7	15,7	15,7	17,0	17,2
Millimeter . . .	246,2	265,5	266,3	298,9	300,9	300,5	322,4	326,2

Das Salz riecht nach Ammoniak und Blausäure zugleich, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und außerordentlich giftig. Die Lösungswärme in 180 Tln. Wasser ist nach Berthelot⁵⁾ — 4400 cal, für 1 Tl. in 50 bis 100 Tln. Wasser — 4,36 cal.

Chemisches Verhalten. Das Salz und seine Lösung reagieren stark alkalisch; es zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen in Ammoniak und schwarzbraune Azulminsäure unter Beibehaltung der Kristallform. Der Dampf des Salzes läßt sich leicht entzünden und brennt mit violett gesäumter Flamme unter Bildung von Ammoniumcarbonat. Nach Langlois (a. a. O.) wäre es beim Erhitzen unzersetzt sublimierbar.

Nach A. W. Hofmann⁶⁾ läßt sich das Cyanammonium auch als Methenyl-diamin betrachten.

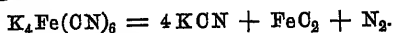
Technisch spielt das Cyanammonium nur als Zwischenprodukt bei synthetischen Cyanidprozessen eine Rolle, wird aber nie in freiem Zustande dargestellt.

Cyankalium, KCN. Cyankalium entsteht durch direkte Addition von Cyan und Kalium in der Wärme, $C_2N_2 + 2K = 2KCN$, oder wenn gasförmige Cyanwasserstoffsäure mit metallischem Kalium zusammentrifft, $HCN + K = KCN + H$, unter Abscheidung von Wasserstoff. Es entsteht ferner beim Erhitzen eines Gemenges von Kali oder Pottasche in einer Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre auf Hellrotglut und findet sich daher oft in beträchtlichen Mengen in den Ausschwitzungen und Schlacken der mit Steinkohle betriebenen Hochöfen. Berthelot⁷⁾ erhielt es beim Glühen von Kohle mit Salpeter. Cyankalium bildet sich auch beim Schmelzen stickstoffhaltiger tierischer Substanzen mit Kali oder Pottasche. Die Chemische Fabriksgesellschaft zu Hamburg⁸⁾ erhielt es durch Schmelzen von Carbazolkalium bei Rotglut, Vidal⁹⁾ durch Erhitzen von Phospham mit Pottasche unter Zusatz von Kohle, doch haben diese beiden Verfahren wohl nur theoretisches Interesse.

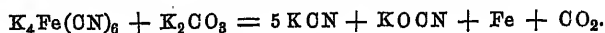
¹⁾ Chem. Kristallogr., Leipzig 1906, I, 203. — ²⁾ Compt. rend. 91, 82 f. — ³⁾ Ebend. 56, 891. — ⁴⁾ Ebend. 94, 959. — ⁵⁾ Ebend. 73, 448. — ⁶⁾ Ber. d. Akad. d. Wissensch., Berlin 1865, S. 649. — ⁷⁾ Ann. chim. phys. [5] 9, 154. — ⁸⁾ D. R.-P. Nr. 81237. — ⁹⁾ D. R.-P. Nr. 91340.

Darstellung. In vollkommen reinem Zustande und auf einfachste Weise gewinnt man Cyankalium nach Wiggers¹⁾ durch Einleiten von Cyanwasserstoffsäure in eine Lösung von 1 Th. reinem Ätzkali in 3 Thn. Alkohol. Der Niederschlag wird sofort abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Auf nassem Wege kann man es durch Fällen der Lösungen von Cyanquecksilber mit Schwefelkalium oder von Cyanbaryum mit Kaliumsulfatlösung in äquivalenten Mengen erhalten.

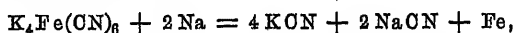
Cyankalium erhält man auch durch starkes Glühen von Ferrocyankalium in eisernen Tiegeln bei Luftabschluß, aber nur in der nachfolgenden Gleichung entsprechenden Menge:



Das an das Eisen gebundene Cyan geht verloren. Durch Zusatz von Pottasche zum Schmelzgemisch hat Liebig²⁾ den Verlust zu umgehen versucht; er schmilzt 8 Thl. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thn. trockener, sulfatfreier Pottasche im eisernen Tiegel, bis eine gezogene Probe am Eisenstab mit weißer Farbe erstarrt. Es tritt folgende Reaktion ein:



Dabei entsteht, wie ersichtlich, Cyanat, das als Verunreinigung im Cyanid verbleibt. Zur Erzielung eines cyanatfreien Cyankaliums und um die Verarbeitung der Schmelze auf Cyanid und Cyanat durch Umlösen und Kristallisieren zu umgehen, verwendet Erlenmeyer³⁾ bei der Schmelze an Stelle von Pottasche metallisches Natrium:



erhält also kein reines Cyankalium, sondern eine Mischung aus Cyannatrium und Cyankalium, was aber für technische Zwecke insofern ein Vorteil ist, als der Cyangehalt dieser Mischung ein höherer ist, als der des reinen Cyankaliums. Das Verfahren findet auch technische Anwendung.

Cyankalium kann auch durch Entschwefelung von Rhodankalium in konzentrierter Lösung mit Eisenfeile bei Gegenwart von Eisenchlorid nach Conroy⁴⁾, oder Zinkstaub und Ätzkali⁵⁾, oder verdünnter Salpetersäure unter Zwischenbildung von Cyanwasserstoff⁶⁾ hergestellt werden. Letzteres Verfahren ist Gegenstand eines technischen Prozesses zur Gewinnung von Cyankalium aus Rhodankalium.

Auch von den synthetischen Verfahren zur Gewinnung von Cyankalium aus Luft- oder Ammoniakstickstoff, Pottasche und Kohle sind einige zu großer technischer Vervollendung gelangt und haben das alte Verfahren auf dem Wege über das Blutlaugensalz fast völlig verdrängt.

Physikalische Eigenschaften. Aus dem Schmelzfluß kristallisiert das Salz in großen, wasserhellen Würfeln, aus der wässrigen Lösung in wasserfreien Oktaedern, die oberflächlich durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft bald matt und undurchsichtig werden, wobei ein deutlicher Geruch nach Blausäure wahrzunehmen ist. Das Salz reagiert stark alkalisch, schmeckt laugenartig bitter, zugleich an Blausäure erinnernd und ist höchst giftig.

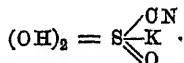
¹⁾ Ann. Chem. 29, 65. — ²⁾ Ann. Chem. Pharm. 41, 285. — ³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1840. — ⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 98. — ⁵⁾ Lüttke, D. R.-P. Nr. 89607. — ⁶⁾ Alt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 3258.

Sein spezifisches Gewicht beträgt im Durchschnitt nach Landolt-Bernstein-Roth 1,52, die Bildungswärme aus den Elementen nach Bérthelot 64,70 Cal, aus Cyan und Kalium nach Thomson 65,35 und die Neutralisationswärme der wässerigen Lösungen 3,0.

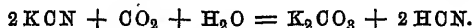
Festes Cyankalium ist an der Luft zerfließlich und leicht in Wasser löslich. In absolutem Alkohol ist es nahezu unlöslich. Nach Geiger¹⁾ löst sich ein Teil in kochendem Alkohol von 95 Proz., viel leichter in solchem von 35 Proz. Auch in Holzgeist ist Cyankalium etwas löslich, und man kann es aus der wässerigen Lösung daher durch Zusatz von Alkohol fällen, worauf ein technisches Verfahren zu seiner Gewinnung beruht.

Chemisches Verhalten. Die wässerige Lösung ist in geschlossenen Gefäßen haltbar, zerfällt aber an der Luft unter Bildung von Carbonat und Formiat. Beim Kochen entwickelt sie Ammoniak und die Lösung enthält dann Ameisensaures Salz. Bei der Elektrolyse zerfällt sie in Kohlensäure, Ammoniak und Kaliumhydroxyd. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert sie Kaliumcyanat. Metalle, wie Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Cadmium, Silber und Gold, werden von einer wässerigen Cyankaliumlösung unter Bildung von Doppelcyaniden gelöst. Mit Kaliumnitrid entsteht nach K. A. Hofmann²⁾ das sehr explosive Doppelsalz $\text{KCN.KNO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

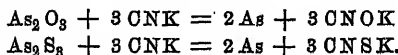
Beim Einleiten von schwefliger Säure in eine kalt gehaltene Lösung von Cyankalium wird nach Étard³⁾ unter Braunfärbung der Lösung ein Teil der Blausäure ausgetrieben. Die Lösung scheidet nach einigen Tagen Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren die Zusammensetzung $\text{SO}_2.\text{CNK} + \text{H}_2\text{O}$ besitzen, in ihrer Lösung Gold- und Silbersalze reduzieren und von giftigen Eigenschaften sind. Die Konstitution der Verbindung denkt sich Étard nach folgender Formel:



Das trockene Salz wird von trockenem Kohlensäuregas nicht angegriffen; bei Gegenwart von Feuchtigkeit wird aber mit der Zeit alle Blausäure ausgetrieben:



Beim Schmelzen mit Magnesiumpulver bei Rotglut tritt starke Lichtentwicklung ein und es entstehen nach Eidmann⁴⁾ Magnesiumnitrid und Calciumcarbid. Cyankalium besitzt bei höherer Temperatur ausgezeichnete reduzierende Eigenschaften und scheidet Metalle nicht allein aus ihren Oxyden, sondern auch aus den Sulfiden aus, z. B.:



Nach Eiloart⁵⁾ reduziert es bei heller Rotglut selbst Kohlensäure unter Bildung von Cyanat.

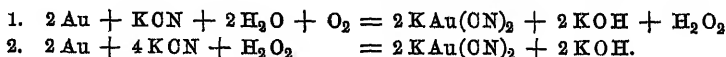
Anwendung. Das Salz dient häufig zur Darstellung anderer, besonders organischer Cyanverbindungen, wird aber hier oft mit Vorteil durch gelbes Blutlaugensalz ersetzt. Bei organisch-chemischen Fabrikprozessen wird es

¹⁾ Ann. Chem. 1, 50. — ²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 259. — ³⁾ Compt. rend. 88, 649. — ⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 89, 1. — ⁵⁾ Chem. News. 54, 88.

zuweilen als Polymerisationsmittel verwendet. Auch im photographischen Prozeß spielt es eine Rolle. Wichtig ist ferner seine Verwendung in der galvanischen Vergoldung und Versilberung. Große Mengen werden in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, besonders in Kalifornien und den südlichen Staaten zur Vernichtung der Obstbaum- und Rebenschädlinge durch einen Räucherungsprozeß verbraucht. Seine größte Bedeutung in wirtschaftlicher Beziehung liegt aber in der Anwendung seiner Lösung zur Extraktion des Goldes und anderer Edelmetalle aus Gesteinen.

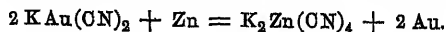
Es ist bekannt, daß man früher das goldführende Erz in Pochwerken zerkleinerte und durch einen umständlichen, wenig vollkommenen und mit großen Verlusten verbundenen Prozeß, das sogenannte Amalgamierverfahren, mittels metallischen Quecksilbers das Gold extrahierte. Im Jahre 1887 gelang es fast gleichzeitig und unabhängig voneinander Mac Arthur und Forrest, sowie der Firma Siemens u. Halske, ein Verfahren zur Auslaugung des Goldes aus dem führenden Gestein mittels sehr verdünnter Cyankaliumlösungen ausfindig zu machen. Die Einführung des Mac Arthur-Forrest-Prozesses zur Goldgewinnung in den Goldfeldern Transvaals im Jahre 1889 stellte die chemische Industrie, die bis dahin den Bedarf für galvanoplastische Zwecke, Färberei, Druckerei usw., an Cyankalium mit Leichtigkeit gedeckt hatte, vor eine ganz neue Aufgabe. Das Resultat derselben sind die großen Forschritte in der Industrie der Cyanverbindungen, die in den synthetischen Verfahren ihren Höhepunkt erreicht haben.

Der Prozeß beruht nach Bodländer¹⁾ auf der Eigenschaft des metallischen Goldes in verdünnten Cyankaliumlösungen unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft in Form von Kaliumgoldcyanür, $K_2Au(CN)_2$, in Lösung zu gehen:



Das nach der ersten Gleichung entstandene Wasserstoffsuperoxyd löst nach Gleichung 2 weitere Goldmengen unter Mitwirkung von Cyankalium ohne Aufnahme von Sauerstoff. Durch Bodländers eingehende Untersuchung ist die Theorie der Goldlaugerei durch Cyankalium endgültig gelöst.

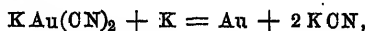
Die Ausführung des Laugereiprozesses und eine Beschreibung der dafür erforderlichen Einrichtung gehört nicht in den Rahmen dieses Werkes. Die aus den Extraktionsgefäßen kommenden, im Kubikmeter etwa 20 g und mehr Gold enthaltenden Laugen werden in großen Behältern gesammelt und darauf zur Entgoldung gebracht, entweder nach dem Mac Arthur-Forrest-Prozeß oder nach dem Verfahren von Siemens u. Halske. Nach ersterem erfolgt die Fällung des Goldes mit metallischem Zink im Sinne der Gleichung:



Dabei scheidet sich das Gold, verunreinigt durch Silber, Kupfer, Blei, Arsen usw., in Form eines Schlammes auf der Oberfläche des Zinks aus und wird von Zeit zu Zeit mit Wasser abgespült, filtriert, getrocknet und vorsichtig geröstet, um die Cyanverbindungen zu zerstören und unedle Metalle zu oxydieren. Durch Verschmelzen mit Borax, Flußspat, Soda und Sand wird ein Goldregulus von 650 bis 800 Grad Feingehalt erzielt.

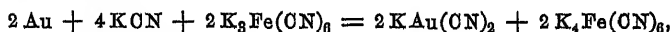
¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 588.

Das weit mehr verbreitete Verfahren von Siemens u. Halske beruht auf der elektrolytischen Scheidung des Goldes aus der Cyanidlauge. Durch den elektrischen Strom wird das Kaliumgoldcyanür zunächst in Kaliumionen, die zur Kathode gehen, und Goldcyanidionen, die zur Anode gehen, gespalten; die Kaliumionen zerlegen darauf das unzersetzte Kaliumgoldcyanür im Sinne der folgenden Gleichung:



wobei sich das Gold als fester Überzug auf den Bleistreifen der Kathode abscheidet. Durch Wirkung des Goldcyanids auf die Anode entsteht Berlinerblau, das den Anodenschlamm darstellt und pro Tonne noch 0,15 bis 15 kg Gold enthält; er wird verascht und das Gold gewonnen. Man verwendet Ströme von 2 Volt und etwa 5 Amp. pro Quadratmeter Elektrodenfläche. Ein Apparat von 7 m Länge, 1,5 m Breite und 1 m Höhe verbraucht etwa 100 Amp. und vermag 50 cbm Lösung in 24 Stunden zu verarbeiten. Die Kosten einer derartigen Anlage für eine tägliche Verarbeitung von 100 t belaufen sich ausschließlich der erforderlichen Gebäude auf etwa 90 000 \mathcal{M} , die Kosten der Verarbeitung von 1 t auf etw 2,50 bis 3 \mathcal{M} . Nach dem Verfahren, das sich in seiner Einrichtung zwar teurer, aber in der Ausführung bei geübtem Personal weit billiger stellt, als das vorerwähnte, werden 70 bis 95 Proz. des Goldgehalts der Erze, je nach deren Natur, gewonnen.

Die günstige Wirkung des Sauerstoffs bei der Laugerei hat den Zusatz von Oxydationsmitteln als vorteilhaft erscheinen lassen. Nach dem Vorschlage der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler erfolgt die Lösung des Goldes bei Zusatz von Ferricyankalium ohne Gegenwart von Luft nach der Formel:



wodurch eine Ersparnis an Cyankalium erzielt wird. Die Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering¹⁾ empfiehlt den Zusatz von Persulfaten, und andere Vorschläge betreffen die gleichzeitige Mitwirkung von Superoxyden und anderen Sauerstoffüberträgern, welche im Grunde genommen alle die gleiche Wirkung haben.

Das Goldextraktionsverfahren durch Cyanlaugerei hat sich in den neunziger Jahren rasch in Indien, Neuseeland, den Vereinigten Staaten und Mexiko eingebürgert. Es betrug in jener Zeit die Goldproduktion auf diesem Wege in:

Transvaal (1891 bis 1897)	105 740 kg
den Vereinigten Staaten (1895 bis 1897) . . .	12 440 „
Neuseeland (1893 bis 1897)	17 882,5 „
Mexiko (1895 bis 1897)	7 464 „

während das Verfahren in Indien erst 1897 eingeführt wurde²⁾.

Eine Produktionsstatistik über Cyankalium und Cyannatrium, das ja den gleichen Zwecken dient und vielfach in Mischung mit ersterem in den Handel gelangt, liegt nicht vor.

Über die deutsche Ein- und Ausfuhr an Cyankalium bis zum Jahre 1903 gibt Bertelsmann³⁾ folgende Aufstellung. (s. Tab. a. f. S.):

¹⁾ D. R.-P. Nr. 85 239 und 85 243. — ²⁾ Vgl. Beilby, Journ. f. Gasbel. 1898, S. 405. — ³⁾ Technol. d. Cyanverb., S. 308.

Jahr	Einfuhr in 100 kg	Ausfuhr in 100 kg	Überschuß der Ausfuhr in 100 kg	Jahr	Einfuhr in 100 kg	Ausfuhr in 100 kg	Überschuß der Ausfuhr in 100 kg
1885	10	170	160	1895	50	11 210	11 160
1886	10	180	170	1896	30	6 570	6 540
1887	10	310	300	1897	70	10 688	10 618
1888	10	450	440	1898	19	19 065	19 046
1889	20	870	850	1899	30	16 453	16 423
1890	10	750	740	1900	16	13 882	13 866
1891	—	410	410	1901	22	20 888	20 866
1892	—	1 640	1 640	1902	28	32 573	32 545
1893	10	7 200	7 190	1903	29	20 172	20 143
1894	10	10 480	10 470	1904	—	—	—

Für die folgenden Jahre bis in die neueste Zeit werden amtlich folgende Zahlen nachgewiesen, die gleichzeitig die Ziffern für Cyankalium und Cyannatrium umfassen:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in 100 kg	Wert in 1000 Mk	Menge in 100 kg	Wert in 1000 Mk
1906	6	—	52 102	—
1907	29	—	42 401	—
1908	35	5	48 866	6841
1909	23	3	62 828	8168
1910	22	3	63 277	8228
1911	329	42	66 816	9407
1912	45	6	65 544	8580

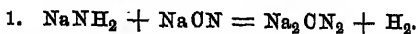
Die Einfuhr entstammt aus Frankreich und Österreich-Ungarn; die Ausfuhr ging nach Großbritannien, Rußland, Südafrika, Japan, Niederländisch-Indien, Mexiko, den Vereinigten Staaten von Nordamerika und dem Australischen Bund.

Cyannatrium, NaCN . Nach Joannis¹⁾ erhält man das Salz in ähnlicher Weise, wie Cyankalium durch Einleiten von wasserfreier Blausäure in eine alkoholische Ätznatronlösung in Form eines feinen Kristallpulvers. Im übrigen gilt für die Entstehung das bei Cyankalium Gesagte.

Darstellung. Wie E. Drechsel²⁾ gefunden hat, geht Dinatriumcyanamid, Na_2CN_2 , beim Schmelzen mit Kohle glatt in Cyannatrium über:

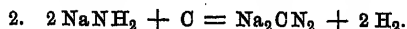


Castner (s. später) hatte gezeigt, daß bei der Einwirkung von geschmolzenem Natriumamid auf glühende Holzkohle Cyannatrium erhalten wird. Beim Studium dieser Reaktion hat J. Pflieger³⁾ die Tatsache festgestellt, daß der Bildung des Cyannatriums die intermediäre Bildung von Dinatriumcyanamid vorangeht. Natriumamid und Cyanid vereinigen sich unter Wasserstoffabspaltung zu Dinatriumcyanamid:



¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 26, 482. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 21, 90. — ³⁾ D. R.-P. Nr. 124977 und 126241 der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler.

Andererseits besitzt auch das Natriumamid die Eigenschaft, in höherer Temperatur mit Kohle in gleichem Sinne zu reagieren:



Der Reaktion liegt die, sonst wohl ohne Beispiel dastehende direkte Substitution des indifferenten Kohlenstoffs gegen Wasserstoff zugrunde und sie verläuft nahezu quantitativ.

Zur Ausführung des Verfahrens schmilzt man ein entsprechendes Gemenge von Cyannatrium, Natrium und Kohle in einem eisernen Tiegel nieder und leitet bei der Schmelztemperatur des Cyannatriums einen raschen Strom von trockenem Ammoniakgas ein, wobei sich nach der obigen Gleichung 1 unter Wasserstoffabspaltung Dinatriumcyanamid bildet. Steigert man die Temperatur auf 750 bis 800°, so tritt im Sinne der Drechselschen Gleichung die Aufnahme von Kohlenstoff unter Bildung von Cyannatrium ein.

Man kann auch nach Gleichung 2 direkt von metallischem Natrium ausgehen, was den Vorteil hat, daß die Reaktionstemperatur zwischen 300 und 400°, also bedeutend tiefer liegt. In das flüssige Natriumamid wird bei etwa 380° die berechnete Menge glühender Kohle nach und nach eingetragen; es tritt sofort eine starke Entbindung von Wasserstoff ein und die Masse wird in dem Maße strengflüssiger, als die Cyanamidbildung fortschreitet. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Reaktion steigert man die Temperatur allmählich bis zum Schmelzpunkt des Dinatriumcyanamids (etwa 550° C) und erzielt bei etwa 600° einen fast quantitativen Umsatz. Die Überführung des Cyanamids in Cyanid erfolgt auch hier durch weiteren Zuschlag von Kohle bei 750 bis 800°.

Physikalische Eigenschaften. Das Cyannatrium erstarrt aus dem Schmelzfluß in einer schneeweißen porzellanartig durchscheinenden Masse von muscheligem Bruch. Aus siedendem Alkohol von 75 Proz. kristallisiert es beim Erkalten mit 2 Mol. Wasser, aus kaltem Alkohol von gleichem Prozentgehalt über Ätzkalk verdunstet enthält es jedoch nur 1 Mol. Kristallwasser.

Die Bildungswärme des Cyannatriums aus Natrium (flüssig) und Cyan (gasförmig) ist nach Joannis 60,40 Cal, aus Natrium, Kohle und Stickstoff 23,100 Cal. Seine Lösungswärme bei 9° beträgt — 50 Cal. Infolge des höheren Cyangehaltes übertrifft die Giftigkeit jene des Cyankaliums.

Chemisches Verhalten. In seinem chemischen Verhalten entspricht das Cyannatrium vollkommen dem Cyankalium.

Anwendung. Das Salz findet die gleiche Anwendung wie das Cyankalium; hinsichtlich der Mengen der Erzeugung und des Verbrauches hat dieses, ausschließlich auf synthetischem Wege hergestellte Produkt, das Cyankalium weitaus überflügelt. Bei gleich guter Qualifikation für alle Zwecke der Anwendung besitzt es vor jenem den großen Vorzug der billigeren Verfrachtung, da sein Cyangehalt sich zu dem des Cyankaliums wie 53:40 stellt und es andererseits auch von größerer Reinheit ist. Dies ist für den weiten Transport nach überseeischen Ländern von nicht zu unterschätzender Bedeutung.

Über Produktions- und Marktverhältnisse ist unter Cyankalium das Erforderliche gesagt.

Cyancalcium, $\text{Ca}(\text{CN})_2$, erhält man nach Schulz¹⁾ durch Glühen von Kaliumcalciumeiscyanyür und Auslaugen der Masse mit Wasser in würfelförmigen Kristallen.

Die Lösung des Salzes zersetzt sich leicht an der Luft und liefert im Vakuum kleine nadelförmige Kristalle der basischen Verbindung $(\text{CN})_2\text{Ca} \cdot 3\text{CaO} + 15\text{H}_2\text{O}$, die nach Joannis²⁾ bei längerem Verweilen im Vakuum schließlich nur reinen Ätzkalk hinterlassen.

Cyanbaryum, $\text{Ba}(\text{CN})_2$, entsteht nach Marguerite und Sourdeval³⁾ beim Überleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle. Die Reaktion bildet die Grundlage zu dem heutigen Kalkstickstoffprozeß und ist insofern bedeutungsvoll. Maquenne⁴⁾ erhielt es durch Erhitzen von Baryumnitrid im Stickstoffstrom oder mit Kohlenoxyd.

Darstellung. Nach Schulz (a. a. O.) wird es wie das Calciumsalz durch Glühen von Baryumkaliumeiscyanyür und Auslaugen der Schmelze mit Wasser in kristallinischen Ausscheidungen gewonnen. Kristallwasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung $(\text{CN})_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ erhält man nach Joannis (a. a. O., S. 482), wenn man wasserfreie Blausäure unter Abkühlen in kristallisiertes Barythydrat leitet und die erhaltene Flüssigkeit im Vakuum verdunstet.

Physikalische Eigenschaften. Nach Joannis⁵⁾ kristallisiert das Salz aus der wässrigen Lösung mit 2 Mol. Kristallwasser, von denen es 1 Mol. beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum abgibt. Die Bildungswärme aus BaO (gelöst) und 2HCN (gelöst) $= \text{Ba}(\text{CN})_2$ (gelöst) ist $+6,34$ Cal, die Lösungswärme von $\text{Ba}(\text{CN})_2$ ist $1,78$, von $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $-2,10$, von $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $-4,56$ Cal.

Das Salz ist im Verhältnis von 8:10 in Wasser löslich; in 70proz. Alkohol lösen sich bei 14° 1,4 Tle.

Chemisches Verhalten. Das Salz ist beständiger als das Kalksalz, wird aber durch die Kohlensäure der Luft rasch zersetzt. Beim Erhitzen im Wasserdampfstrom auf 300° gibt es allen Stickstoff in Form von Ammoniak ab. Diese Reaktion benutzten Marguerite und Sourdeval zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft.

Bemerkenswert ist die Existenz des Doppelsalzes Baryumplatincyanyür, $\text{BaPt}(\text{CN})_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, das in neuerer Zeit bei der Untersuchung radioaktiver Substanzen eine Rolle spielt. Man erhält das Salz nach Weselsky⁶⁾ durch Einleiten von Blausäure in ein aufgeschwemmtes Gemenge von Platinchlorür und Baryumcarbonat in Form von großen, rhombischen Kristallen, die, in der Richtung der Hauptachse betrachtet, zeisiggrün schillern, senkrecht darauf schwefelgelb erscheinen und einen violettblauen Flächenschimmer zeigen. Nach A. Brochet und J. Petit⁷⁾ läßt es sich leicht und vorteilhaft durch Elektrolyse von Platin in Cyanbaryumlösung im Wechselstrom bei einer Stromdichte von 20 Amp. und einer Temperatur von 80 bis 60° gewinnen, wobei der Elektrolyt zweckmäßig Baryumhydrat enthält. Nach der Elektrolyse sättigt man mit Kohlensäure und dampft zur Kristallisation ein. Das Salz zeigt, auf diesem Wege erhalten, nur schwache Fluoreszenz, wird aber nach dem Umkristallisieren aus Baryumcyanidlösung kräftig fluoreszierend.

¹⁾ Jahresber. 1856, S. 346. — ²⁾ Ann. chim. phys. (5) 26, 482. — ³⁾ Jahresber. 1860, S. 359. — ⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] 7, 366. — ⁵⁾ Compt. rend. 92, 1840. — ⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. 69, 278. — ⁷⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 922, 1905.

Cyanmagnesium, $\text{Mg}(\text{CN})_2$. Man erhält das Salz auf die gleiche Weise wie die beiden vorgenannten Salze.

Es ist beständiger und weniger leicht durch Kohlensäure zersetzbar als diese.

Cyanzink, $\text{Zn}(\text{CN})_2$. Das Salz entsteht nach Aufschläger¹⁾ stets beim Glühen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Zinkstaub. Man kann es erhalten durch Lösen von Zinkoxyd in wässriger Cyanwasserstoffsäure oder nach Wöhler²⁾ durch Einleiten von Blausäuregas in Zinkacetat, wobei es sich nach Joannis³⁾ bei langsamer Bildung in orthorhombischen Prismen abscheidet.

Das Salz erscheint für gewöhnlich als schneeweißes, amorphes Pulver ohne Geschmack und Geruch. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löslich in Cyankalium und wird aus dieser Lösung durch Schwefelnatrium als Schwefelzink gefällt. Es ist sehr beständig und wird erst bei starkem Glühen zersetzt.

Mit Alkali- und Baryumcyanid bildet es wohl charakterisierte Doppelsalze und geht auch mit Ammoniak in alkoholischer Lösung schön kristallisierte Molekularverbindungen ein.

Cyankupfer, $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$. Das dem Kupferoxyd, CuO , entsprechende Cyanid, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, ist nicht beständig und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in das Cyanür, $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$, über. Auch seine Doppelsalze sind sehr unbeständiger Natur.

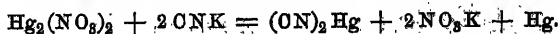
Das Kupfercyanür, $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$, erhielt Vittenet⁴⁾ beim Erhitzen von neutralem Kupferacetat mit Ammoniak von 21°Bé auf 180 bis 185° . Es entsteht sowohl beim Fällen einer Lösung von Kupferchlorür, als auch einer solchen von Kupfersulfat bei Gegenwart von schwefliger Säure, mit Cyankaliumlösung.

Vittenet will das Salz in Kristallen erhalten haben; es bildet ein weißes, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlösliches Pulver, das sich in Ammoniak und Cyankaliumlösung ohne Färbung auflöst.

Aus diesen Lösungen scheiden sich gut kristallisierte Doppelverbindungen ab.

Cyanquecksilber, $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Eine dem Quecksilberchlorür entsprechende Cyanverbindung existiert nicht; das Cyan verhält sich demnach gegen das Quecksilber in umgekehrtem Sinne, wie gegen das Kupfer. Dagegen ist⁵⁾ die Bildungstendenz für das Quecksilbercyanid so groß, daß es überall entsteht, wo Hg^{++} - und $(\text{CN})^-$ -Ionen zusammentreffen. Trockene und wässrige Blausäure vereinigt sich mit Quecksilberchlorid unter starker Wärmeentwicklung, bei konzentrierter Lösung unter explosionsartigen Erscheinungen. Alle Cyanide, mit Ausnahme des Palladiumcyanids, zersetzen sich beim Kochen mit Quecksilberoxyd unter Bildung von Quecksilbercyanid und Abscheidung von Metalloxyd, selbst die unlöslichen Ferro- und Ferricyanverbindungen, wie Berlinerblau u. dgl.

Das Quecksilbercyanür, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, erhielt schon Scheele beim Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser. Es bildet sich beim Lösen von Quecksilberoxyd in wässriger Blausäure. Auch aus Oxydulsalzen des Quecksilbers der Blausäure erhält man stets nur das Cyanid, z. B.



¹⁾ Monatsh. f. Chem. 18, 268. — ²⁾ Jahresber. Berg. 20, 152. — ³⁾ A. a. O., S. 482. — ⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] 21, 261. — ⁵⁾ Vgl. Rupp, Chem.-Ztg. 1908, S. 1077.

Zur Darstellung des Salzes löst man am besten Quecksilberoxyd in wässriger Blausäure.

Eigenschaften. Das Salz kristallisiert in quadratischen, farblosen Säulen ohne Kristallwasser. Sein spezifisches Gewicht fanden: Boedeker¹⁾ zu 3,77, Clarke²⁾ zu 4,0262 bei 12° und 4,0026 bei 22,2° und Schroeder³⁾ zu 3,990 bis 4,011°. In Wasser ist es ziemlich leicht, in absolutem Alkohol fast unlöslich. Nach Lobry de Bruyn⁴⁾ lösen 100 Tle. Holzgeist bei 19,5° 44,2 Tle. und 100 Tle. Alkohol 10,1 Tle. Quecksilbercyanid. Bezüglich der Löslichkeit in Wasser nimmt das Salz eine Ausnahmestellung unter den Cyaniden der Schwermetalle ein, was bei der chemischen Analyse von Bedeutung ist.

Nach A. Werner⁵⁾ hat die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode in Pyridinlösung die Formel $\text{Hg}(\text{CN})_2$ bestätigt. Die Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak fand Cady⁶⁾ $\nu = 130$, $\mu = 39$. Nach Prussia wäre das Salz kein Elektrolyt.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur bleibt es bis 320° unverändert; zwischen 320 und 400° verliert es nach Mauméné⁷⁾ etwas Quecksilber und erst bei noch höherer Temperatur tritt vollkommene Spaltung in Cyan und Quecksilber ein, unter teilweiser Bildung von Paracyan. Beim Erhitzen im Salzsäuregas oder beim Behandeln der Lösung mit wässriger Salzsäure entweicht Blausäure. Beim Glühen mit Salmiak entsteht Sublimat.

Schwefelwasserstoff spaltet das Salz in Schwefelquecksilber und Cyanwasserstoff, trockenes Chlor führt es in Sublimat und Chlorcyan über. Gegen wässrige Alkalien ist seine Lösung beständig.

Das Quecksilbercyanid zeichnet sich besonders durch die große Leichtigkeit und Mannigfaltigkeit aus, mit der es sich an die verschiedensten Salze, besonders die der Halogene, anlagert. Auch mit Quecksilberniträt, -acetat und oxalat verbindet es sich zu wohlcharakterisierten Doppelsalzen.

Bemerkenswert ist das Mercurioxycyanid, $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$, das man nach Rupp und Goy⁸⁾ in fast quantitativer Ausbeute erhält, wenn man 52 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 50 g HgCl_2 in 300 ccm warmem Wasser löst, in eine Flasche filtriert und unter gutem Schütteln so lange mit kleinen Mengen 15 bis 30proz. Natronlauge versetzt, bis das ausgefallene Oxycyanid von rein weißer Farbe ist, was bei Anwendung von 15 g Ätznatron in wenigen Minuten der Fall ist. Nach 24stündigem Stehen, Absaugen und Auswaschen des Niederschlages mit wenig Wasser und Trocknen im Dunkeln bei mäßiger Temperatur erhält man das Produkt rein.

Die mit etwa 5 Tropfen Salzsäure versetzte Lösung (100 g) mischt sich mit wässriger Aconitlösung ohne Trübung und dient nach Hirsch⁹⁾ zu antisyphilitischen Einspritzungen, wozu sie sich ihrer guten antiseptischen und toxischen Wirkungen wegen sehr gut eignet. Die meisten der im Handel befindlichen Präparate erweisen sich als unrein, zum Teil als bloße mechanische Gemische.

Cyansilber, AgCN . Man erhält das Salz als weißen, dem Chlorsilber ähnlichen käsigen Niederschlag beim Fällern von Silbersalzlösungen mit Blau-

¹⁾ Jahresber. 1860, S. 17. — ²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1504. — ³⁾ Ebend. 13, 1073. — ⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 784. — ⁵⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 15, 1. — ⁶⁾ Journ. physik. Chem. 1, 707. — ⁷⁾ Bull. soc. chim. 35, 597. — ⁸⁾ Arch. Pharm. 246, 368, 1908. — ⁹⁾ D. R.-P. Nr. 181258.

säure- oder Cyankaliumlösung. Vom Chlorsilber unterscheidet es sich scharf durch seine Unveränderlichkeit am Licht. Bloxam¹⁾ will das Salz durch Kochen mit einer Pottaschelösung in Kristallnadeln erhalten haben.

Eigenschaften. Das spezifische Gewicht des Salzes fand Giesecke²⁾ zu 3,943, Schröder³⁾ zu 3,988.

Das Cyansilber ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, dagegen leicht löslich in Ammoniak und Cyankaliumlösung und wird aus dieser Lösung durch Alkalien oder Chloride nicht gefällt. Mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff zerfällt es in Blausäure und Chlor- bzw. Schwefelsilber; beim Kochen mit Chlornatrium oder Quecksilberchlorid entstehen Chlorsilber und Cyannatrium bzw. Cyanquecksilber, beim Erhitzen mit Schwefel bildet sich Rhodansilber.

Das Salz bildet mit Ammoniak und den Cyaniden der Alkalien gut kristallisierende Doppelsalze, von denen namentlich das Kaliumsilbercyanid, $\text{KCN} \cdot \text{AgCN}$, zur Herstellung von galvanischen Bädern für starke Versilberung Anwendung findet. Zu seiner Darstellung fügt man zu in Wasser fein zerteiltem Cyansilber so lange Cyankaliumlösung, bis Lösung eingetreten ist, filtriert und verdampft die Flüssigkeit zur Kristallisation. Das Salz scheidet sich in farblosen, luftbeständigen Oktaedern mit treppenförmig vertieften Flächen aus, die sich am Licht dunkler färben und sich in acht Teilen kaltem, weniger in heißem Wasser und Alkohol lösen, es ist geruch- und geschmacklos und reagiert neutral. Stärkere Säuren fällen aus der Lösung Cyansilber, ebenso eine Lösung von Silbernitrat; auf der letzteren Reaktion beruht eine genaue Methode zur volumetrischen Bestimmung der Blausäure.

Auf der Eigenschaft der Lösung dieses Salzes, bei der Elektrolyse am negativen Pol Silber abzuscheiden, während sich von dem aus Silber hergestellten positiven Pol so viel Silber wieder löst, als dem Bade entzogen wurde, beruht die erwähnte Anwendung zur galvanischen Versilberung. Das Salz wird für diesen Zweck in der Regel nicht besonders dargestellt, sondern direkt in verwendbaren Lösungen erzeugt.

Für stärkere Versilberungen löst man nach Langbein 400 g Silbernitrat in 5 Liter Wasser, fügt Salzsäure und Kochsalzlösung hinzu, filtriert und wäscht das Chlorsilber aus, zerreibt es in der Reibschale mit Wasser zu einem dünnen Brei, den man in einer Lösung von 400 g Cyankalium in 5 Liter Wasser löst, worauf man unter einstündigem Kochen die Flüssigkeit auf 10 Liter verdünnt. Eine geeignete Stromstärke für derartige Lösungen soll pro Quadratdezimeter 0,15 bis 0,20 Amp. bei einer Spannung von 0,5 bis 0,75 Volt sein.

Cyangold, AuCN bzw. $\text{Au}(\text{CN})_3$. Vom Gold kennt man ein Cyanür und ein Cyanid.

Das Goldcyanür, AuCN , entsteht beim Lösen von Goldhydrat in wässriger Blausäure, sowie beim Fällen einer sauren Goldchloridlösung mit Cyankalium. Man kann es darstellen durch Verdampfen der Lösung äquivalenter Mengen von Goldchlorid und Quecksilbercyanid auf dem Wasserbade und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, wobei das Goldcyanür als trockene, pulverförmige Masse hinterbleibt. Am einfachsten erhält man es

¹⁾ Jahresber. 1861, S. 75. — ²⁾ Ebend. 1860, S. 17. — ³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1073.

durch Eindampfen der mit Salzsäure versetzten Lösung des Kaliumgoldcyanürs auf dem Wasserbade und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol, wobei das Präparat zurückbleibt.

Eigenschaften. Das Salz bildet ein gelbes, kristallinisches, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehendes Pulver, das luftbeständig, geruch- und geschmacklos und in Wasser, Alkohol, Äther und verdünnten Säuren unlöslich ist. Es löst sich in Cyankalium, Schwefelammonium, unterschweflig-sauren Alkalisalzen und Ammoniak und kristallisiert aus der Lösung mit Ammoniak und Cyankalium als Doppelsalz wieder aus. Die Lösung wird weder durch Schwefelwasserstoff noch durch kochendes Alkali zersetzt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zerfällt es in Cyan und Gold.

Das Goldecyanür bildet mit anderen Cyaniden Doppelsalze, von denen das Kaliumgoldcyanür, $\text{KCN} \cdot \text{AuCN}$, Anwendung in der galvanischen Vergoldung findet. Es entsteht beim Erhitzen von Kaliumgoldcyanid auf höhere Temperatur und kann auch leicht durch Auflösen von Goldoxydul oder metallischem Gold in einer heißen konzentrierten Cyankaliumlösung erhalten werden, besonders unter der Wirkung des elektrischen Stromes. Es bildet lange, farblose Prismen, die in 7 Tln. kaltem und 0,5 Tln. heißem Wasser, wenig in Alkohol und nicht in Äther löslich sind. Es ist von salzig-süßlichem, zuletzt metallischem Geschmack und wird von starken Säuren nur in der Hitze zerlegt.

Das Ammoniumdoppelsalz bildet kleine, farblose Kristalle, die beim Erhitzen glatt in Cyanammonium und Goldecyanür zerfallen und soll nach Behring¹⁾ in einer Verdünnung von 1 auf 25000 Blutserum ein vorzügliches Mittel gegen Milzbrandmikroben sein.

Das Goldcyanid, $\text{Au}(\text{CN})_3$, wird erhalten durch Zersetzen von Kaliumgoldcyanid (s. u.) mit der erforderlichen Menge von Säure oder in reinerer Form durch Fällen der Lösung dieses Salzes mit Silbernitrat und Zersetzen des Niederschlages von Silbergoldcyanid mit einer unzureichenden Menge sehr verdünnter Salzsäure und Verdunsten zur Kristallisation im Vakuum.

Eigenschaften. Es bildet große, farblose, luftbeständige tafelförmige Kristalle mit 3 Mol. Kristallwasser, die leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 50° und es zerfällt beim Erhitzen in Blausäure, Cyan und Gold. Von Oxalsäure wird das Salz nicht reduziert.

Mit Cyanalkalien liefert das Goldcyanid Doppelsalze, deren wichtigstes, das Kaliumgoldcyanid, $\text{K}_2\text{Au}(\text{CN})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, zum galvanischen Vergolden Verwendung findet. Man erhält es durch Auflösen von Goldoxyd usw. in Cyankaliumlösung oder durch Vermischen einer neutralen Goldchloridlösung mit einer konzentrierten, erwärmten Lösung von Cyankalium in äquivalenten Mengen. Bei entsprechender Konzentration der Lösung scheidet sich das Salz fast augenblicklich in großen, tafelförmigen Kristallen aus, die man durch Umkristallisieren in reinem Zustand erhält.

Das Salz wird an der Luft infolge von Wasserverlust milchig und undurchsichtig und verliert bei 100° das gesamte Kristallwasser in Höhe von 3,67 Proz. Bei stärkerem Erhitzen verliert es Cyan und geht in das Doppelpcyanür über.

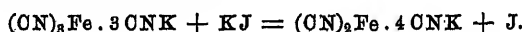
¹⁾ Zeitschr. f. Hyg. 1889, S. 467.

Das Ammoniumdoppelsalz kristallisiert mit 2 Mol. Kristallwasser in farblosen, in der Hitze leicht zersetzlichen Kristallen.

Von den Cyaniden der Eisengruppe, also des Eisens, Mangans, Nickels, Kobalts, Chroms, besitzen nur die des Eisens größeres technisches Interesse. Wir werden nur diese hier berücksichtigen, um so mehr als die der anderen Metalle, z. B. des Mangans und Kobalts, in den meisten Fällen ein durchaus ähnliches Verhalten zeigen. Im Gegensatz zu diesen Metallen bildet das Nickel nur Doppelsalze des Cyanürs, $(\text{CN})_2\text{Ni}$.

Cyaneisen, $(\text{CN})_2\text{Fe}$ und $(\text{CN})_3\text{Fe}$. Die einfachen Cyanide des Eisens, $\text{Fe}(\text{CN})_2$ und $\text{Fe}(\text{CN})_3$, entsprechend dem Chlorür und Chlorid, sind nicht bekannt. Beim Fällen von Eisenvitriollösung mit der berechneten Menge Cyankalium entsteht ein amorpher, weißer Niederschlag, der sich an der Luft mit großer Geschwindigkeit unter Blaufärbung oxydiert; er ist nach Fresenius¹⁾ stets kalihaltig und entspricht in seiner Zusammensetzung nach Staedeler²⁾ ungefähr der Formel $\text{KFe}_2(\text{CN})_5$. Beim Versetzen einer Eisenchloridlösung mit Cyankalium wird nach Fresenius und Haidlen³⁾ Eisenoxydhydrat gefällt.

Dagegen sind die Doppelsalze des Eisencyanürs und Eisencyanids sehr beständig. Nur die mit Alkalicyaniden sind in Wasser löslich, alle anderen sind darin unlöslich. Es bestehen zwei Reihen von Doppelcyaniden, die man sich den Eisenoxydul- und Oxydsalzen entsprechend als $(\text{CN})_2\text{Fe}$ und $(\text{CN})_3\text{Fe}$ enthaltend denken kann. Sie zeigen ganz das Verhalten der entsprechenden Eisensalze; wie alle Eisenoxydulsalze wird gelbes Blutlaugensalz, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, durch die bekannten Oxydationsmittel in rotes Blutlaugensalz, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, übergeführt und umgekehrt wirken Reduktionsmittel auf dieses unter Bildung von gelbem Blutlaugensalz ein:



Aus den Lösungen dieser Doppelsalze wird aber das Eisen weder durch Alkalihydrate noch durch Alkalisulfide gefällt. Auch wird beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nur ein Teil des Cyans in Form von Blausäure in Freiheit gesetzt. Sie spalten in der Kälte mit konzentrierter Salzsäure überhaupt keine Blausäure ab, sondern neue, das Schwermetall noch enthaltende Säuren, die daher als komplexe Säuren zu betrachten sind. Sie vermögen demgemäß das Alkalimetall gegen andere Metalle auszutauschen, ohne daß die Zusammensetzung des schwermetallhaltigen Restkomplexes sich ändert. Behandelt man die unlöslichen Niederschläge der Alkalidoppelcyanide mit Schwermetallsalzlösungen, z. B. Berlinerblau mit Alkalihydraten, so wird das an Cyaneisen gebundene Metalcyanid zerlegt unter Rückbildung von Alkalidoppelsalz und Abscheidung von Metalloxyd.

Auf Grund dieser Erscheinungen ist man zu der Annahme genötigt, daß diese Doppelcyanide komplexe, eisenhaltige Radikale, Ferrocyan und Ferricyan, $\text{Fe}''(\text{CN})_6 \equiv$ und $\text{Fe}'''(\text{CN})_6 \equiv$, enthalten und als die Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure oder der Ferricyanwasserstoffsäure zu betrachten sind. Sie bilden demnach eine eigene Klasse von Cyanverbindungen und sollen daher in diesem Werke in einem besonderen Abschnitt besprochen werden.

¹⁾ Ann. Chem. 106, 210. — ²⁾ Ebend. 151, 1. — ³⁾ Ebend. 43, 130.

Cyan und die Halogene.

Das Cyan bildet mit den Halogenen eine Reihe von Verbindungen, die auch als Substitutionsprodukte der Blausäure aufgefaßt werden können. Tritt an Stelle des Wasserstoffatoms der Blausäure ein Atom Chlor, so entsteht

3. Chloreyan, CNCl .

Freies Cyan verbindet sich selbst im Sonnenlicht nicht mit Chlor. Zur Darstellung von Chloreyan sättigt man nach Wöhler¹⁾ eine konzentrierte Lösung von Quecksilbercyanid, zu der man noch überschüssiges Quecksilberchlorid gefügt hat, mit Chlor, läßt in verschlossenem Gefäß im Dunkeln stehen, bis das Chlor verschwunden ist, entfernt etwa noch vorhandenes Chlor durch Schütteln mit Quecksilber und treibt aus der Lösung das Chloreyan durch Erwärmen aus. Dabei hat Weith²⁾ zuweilen das Auftreten von Explosionen beobachtet, und Gautier³⁾ empfiehlt daher zur Darstellung das Einleiten von Chlor in eine mit Eis und Kochsalz gekühlte wässrige Blausäure von 16 Proz. Gehalt. Die Dämpfe des Chloreycans werden auf dem Wasserbad abgetrieben und nach dem Trocknen durch eine Chlorcalciumröhre in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage verdichtet.

Held⁴⁾ sättigt zur Darstellung von Chloreyan eine Lösung von 260 g Cyankalium und 90 g Zinksulfat in 8 Liter Wasser so lange mit Chlor, bis der anfänglich entstandene Niederschlag von Chlorzink fast ganz verschwunden ist. Ein Überschuß von Chlor macht sich durch Gelbfärbung der Lösung bemerkbar und kann durch Zusatz von Cyankaliumlösung beseitigt werden.

Eigenschaften. Das Chloreyan ist ein leicht kondensierbares Gas, von heftigem, zu Tränen reizenden Geruch. Es siedet nach Würtz⁵⁾ bei $+15,5^\circ$ (nach Regnault bei $+12,66^\circ$) und erstarrt bei -5 bis 6° zu einer farblosen Masse. Die mit der Rechnung übereinstimmende Dampfdichte ist nach Salet 2,13. Die Tension des flüssigen Chloreycans ist nach Regnault:

bei -30°	-20°	-10°	0°	$+10^\circ$	$+20^\circ$
68,3	148,21	270,51	444,11	681,92	1001,87
bei $+30^\circ$	$+40^\circ$	$+50^\circ$	$+60^\circ$	$+70^\circ$	
1427,43	1987,96	2719,29	3684,24	4878,19	

Millimeter Quecksilber. Die Bildungswärme ist 26,9, die Verbrennungswärme $+121,1 \text{ Cal}^6)$.

Das Chloreyan ist in Wasser, Äther und Alkohol leicht löslich; in je einem Volum der genannten Flüssigkeiten lösen sich 25, 50 bzw. 100 Vol. Chloreyan. Die alkoholische Lösung zersetzt sich bald unter Bildung von Kohlensäure- und Carbaminsäureester. Mit Ammoniak in ätherischer Lösung versetzt, bildet sich Salmiak und Cyanamid, mit Alkoholaten entstehen Cyanätholine. Durch Kalilauge wird es in cyansaures Kali und Chlorkalium zerlegt.

Bei längerem Aufbewahren polymerisiert es sich teilweise zu

Cyanurchlorid, $(\text{CNCl})_3$, das auch durch Einwirkung von Chlor auf Blausäure im Sonnenlicht entsteht. Dies bildet monokline Kristalle vom

¹⁾ Ann. 73, 120. — ²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1745. — ³⁾ Ann. 141, 122. — ⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] 17, 287. — ⁵⁾ Ann. 79, 284; 136, 144. — ⁶⁾ Vgl. Lemoult, Ann. chim. phys. [7] 16, 338.

spezifischen Gewicht 1,32, dem Schmelzpunkt 145° , der Dampfdichte 6,35. Die Polymerisationswärme beträgt 28,7 Cal, seine Bildungswärme aus den Elementen 107,9 Cal und seine Verbrennungswärme 292,9 Cal bei konstantem Druck.

Das Chloreyan bildet mit einigen Metallchloriden gut kristallisierte Doppelverbindungen.

4. Bromcyan, CNBr.

Das Bromid entsteht wie das Chlorid. Man erhält es nach Scholl¹⁾ durch Eintragen von Cyankalium in Brom. Göpner²⁾, empfiehlt statt der Verwendung von Brom als angenehmer bei der Arbeit eine Lösung von Bromnatrium in bromsaurem Natron mit Schwefelsäure bei 70° , wobei die Hälfte des Broms sich mit dem Cyan vereinigt, während der Rest als Bromnatrium gewonnen wird.

Eigenschaften. Das Bromcyan bildet Nadeln oder Würfel vom Schmelzpunkt 52° und dem Siedepunkt $61,3^{\circ}$ bei 750 mm Druck. Es ist von sehr heftigem Geruch und außerordentlich giftig. In ätherischer Lösung polymerisiert es sich leicht zu Cyanurbromid, $(\text{CNBr})_8$, das auch aus gelbem oder rotem Blutlaugensalz und Brom als amorphes, weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt über 300° , unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther und nicht unzersetzt flüchtig, erhalten wird.

5. Jodcyan, CNJ.

Das Jodcyan ist von Scanlaar u. a.³⁾ zuweilen als Bestandteil des käuflichen Jods gefunden worden; Wittstein fand in einem bestimmten Fall einen Gehalt von 28,75 Proz. Jodcyan. Zu seiner Darstellung übergießt man nach Linnemann⁴⁾ ein Teil feingepulvertes Quecksilberchlorid mit einer Lösung von 2 Tln. Jod in Äther, wobei das Jodcyan in Lösung geht.

Eigenschaften. Das Jodcyan bildet lange, farblose Nadeln, oder aus Äther kristallisiert kleine, vierseitige Tafeln vom Schmelzpunkt $146,5^{\circ}$ und ist in Wasser, leichter in Alkohol und am leichtesten in Äther löslich. Die Lösungen werden durch Silbernitrat nicht gefällt. Es ist sehr giftig.

Nach Berthelot beträgt die Bildungswärme aus den Elementen 23 100 cal, aus Jod und Cyan 17 900 cal.

Auf Grund seines Verhaltens gegen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hat Meinecke⁵⁾ eine Methode zur Bestimmung desselben im Handelsjod angegeben.

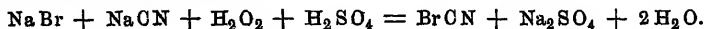
Die Halogenderivate des Cyans, besonders das Bromcyan, spielen nebenbei bemerkt eine nicht ganz unbedeutende Rolle in der Goldlaugerei, wo sie an Stelle von Cyankalium in manchen Fällen verwendet werden. Sie lassen sich natürlich ihrer besonderen Eigenschaften wegen nicht herstellen oder gar transportieren und man hat sich statt ihrer bisher einer Mischung von Schwefelsäure, Alkalicyanid und Alkalibromid und Bromat bedient, die man sich für den Gebrauch jedesmal frisch bereitete.

Um den Goldlaugereien für diesen Zweck ein stets gebrauchsfertiges Material zu bieten, schmilzt man nach H. Foersterling⁶⁾ äquivalente Mengen

¹⁾ Beilstein, Org. Chem. I, 1434. — ²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 955.

— ³⁾ Jahresber. 1847/48, S. 380; 1849, S. 251; 1871, S. 224. — ⁴⁾ Amer. Chem. Pharm. 120, 36. — ⁵⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 157 u. 168. — ⁶⁾ Amer. Pat. 999 215, 1911.

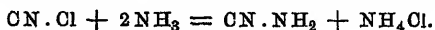
von Cyannatrium und Bromnatrium in eisernen Kesseln zusammen und läßt die Schmelze in Formen erstarren. Zum Gebrauch wird das Produkt in Wasser wie üblich gelöst und unter Zusatz von oxydierenden Mitteln, besonders Wasserstoffsuperoxyd, in den Cyanisierungsanstalten verwendet. Dabei verläuft die Reaktion wie folgt:



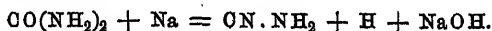
6. Cyanamid, $\text{CN} \cdot \text{NH}_2$.

Das Cyanamid ist weitaus das wichtigste Halogenderivat des Cyans. Seine Metallverbindungen werden zum Teil in großem Maßstab auf synthetischem Wege hergestellt aus dem Stickstoff der Luft und finden teils für sich allein Verwendung als Düngemittel, teils werden sie auf andere Cyanverbindungen oder Ammoniak verarbeitet.

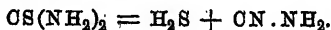
Darstellung. Cyanamid entsteht nach Cloëz und Cannizzaro ¹⁾ durch Einwirkung von Chloreyan auf eine ätherische Lösung von Ammoniak:



Fenton ²⁾ erhielt es durch Erhitzen von Harnstoff oder karbaminsaurem Ammoniak mit Natrium:



Volhard ³⁾ empfiehlt zu seiner Darstellung die Entschwefelung von Thioharnstoff mit Quecksilberoxyd:

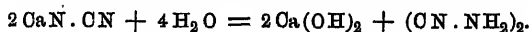


Die wässrige Lösung von Thioharnstoff wird unter Vermeidung eines Überschusses von Quecksilberoxyd in kleinen Portionen unter Umrühren mit in Wasser aufgeschlämmtem fein pulverisierten Quecksilberoxyd versetzt. Sobald eine Probe der Lösung mit Silbernitratlösung keinen Niederschlag mehr gibt, wird filtriert, eine Spur Essigsäure hinzugefügt, auf ein kleines Volum eingedampft und im Vakuum über Schwefelsäure vollends verdampft. Der Rückstand wird mit absolutem Äther aufgenommen und dadurch von geringen Mengen Dicyandiamid getrennt. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt reines Cyanamid.

Eigenschaften. Das Cyanamid bildet kleine, farblose, an der Luft zerfließliche Kristalle, nach Freund und Schander ⁴⁾ dagegen lange, wasserhelle Nadeln vom Schmelzpunkt 40°. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig nur in Wasser, Alkohol und Äther leicht, wenig in Chloroform und Benzol und schwer in Schwefelkohlenstoff löslich. Beim Verdunsten der Lösungen hinterbleibt es in flüssiger Form, erstarrt aber plötzlich beim Berühren mit einem scharfen Gegenstand. Die Verbrennungswärme des Cyanamids beträgt nach Lemoult ⁵⁾ 171,5 Cal. Über den Schmelzpunkt erhitzt, erstarrt es bei 180 bis 190° und schmilzt dann erst wieder bei 205°, da es dabei teilweise in das polymere Dicyandiamid übergeht, das sich zum Teil gleichfalls weiter zersetzt in Ammoniak und Melam (vgl. Freund und Schander a. a. O.). Die Polymerisation erfolgt

¹⁾ Compt. rend. 81, 82. — ²⁾ Journ. Chem. Soc. 41, 262. — ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 9, 25. — ⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2503. — ⁵⁾ Ann. chim. phys. [7] 16, 338.

auch unter dem Einfluß von Ammoniak und Phenol, sowie beim längeren Aufbewahren des Cyanamids. Erlwein¹⁾ hat die Polymerisation beim Auslaugen des rohen Calciumsalzes (Kalkstickstoff) mit Wasser beobachtet:

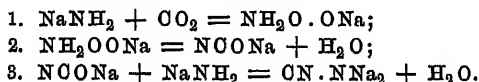


In wässriger wie in ätherischer Lösung erzeugt Salpetersäure salpetersauren Harnstoff; beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 180° entsteht Kaliumcyanat. Mit Schwefelwasserstoff oder besser Schwefelammonium vereinigt sich das Cyanamid zu Thioharnstoff, durch Reduktion mit Zink und Salzsäure werden Ammoniak und Methylamin gebildet.

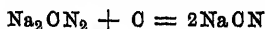
In Cyanamid können beide Wasserstoffatome durch Metalle, Alkyle oder Säureradikale substituiert werden; außerdem vereinigt es sich mit zwei Äquivalenten Säuren. Von solchen Verbindungen sind unter anderem $\text{CN} \cdot \text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ und $\text{CN} \cdot \text{NH}_2 \cdot 2\text{HBr}$ bekannt. Man hat aus diesem Grunde das Cyanamid auch als Carbondiimid auffassen zu sollen geglaubt.

Von den Metallsubstitutionsprodukten des Cyanamids sind besonders das Dinatriumcyanamid und das Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) von technischer Wichtigkeit.

Das Natriumcyanamid, $\text{CN} \cdot \text{NNa}_2$, erhielten Beilstein und Geuther²⁾ durch Erhitzen von Natriumamid in einem Strom von trockener Kohlensäure; es entsteht nach Drechsel³⁾ nach folgendem Schema:



Das Salz geht nach Drechsel⁴⁾ beim Schmelzen mit Kohle unter Aufnahme von Kohlenstoff glatt in Cyannatrium über:



und ist das Zwischenprodukt eines synthetischen Verfahrens zur Herstellung von Cyannatrium aus dem Stickstoff der Luft unter Verwendung von Natriummetall und Kohle, das wir im technischen Teil dieses Werkes noch kennen lernen werden.

Das Calciumcyanamid, $\text{CN} \cdot \text{NCa}$, wird industriell, gleichfalls auf synthetischem Weg, aus dem Stickstoff der Luft durch Wirkung desselben auf Calciumcarbid bei hohen Temperaturen gewonnen, worüber wir uns später noch ausführlicher zu verbreiten haben werden.

Cyan und Sauerstoff.

(Cyansäuren, CNOH .)

Es sind zwei isomere Verbindungen von dieser Zusammensetzung möglich, nämlich $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{H}$, das Hydroxylderivat des Cyans, also die eigentliche Cyansäure, und $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{H}$, das Carbamid, das als Isocyansäure zu bezeichnen ist. Von beiden Kombinationen liegen Ester mit organischen Radikalen vor, aber man kennt nur eine einzige derselben in freiem Zustand und in der Form ihrer Salze mit anorganischen Basen.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 520. — ²⁾ Ann. Chem. 108, 93; 123, 241.
— ³⁾ Zeitschr. f. prakt. Chem. [2] 16, 203. — ⁴⁾ Ebenda [2] 21, 90.

Die Ester der beiden Cyansäuren werden durch die Cyanätholine und die gewöhnlich als Cyansäureester bezeichneten Verbindungen repräsentiert. Die ersteren entstehen bei der Einwirkung von Cyanchlorid auf Alkaliäthylate und sind daher ohne Zweifel als die Ester der eigentlichen Cyansäure aufzufassen. Die letzteren lassen sich nur aus den einzig bekannten cyansauren Salzen, z. B. denen der Alkalien, durch Destillation mit den Alkalisalzen der Ätherschwefelsäuren darstellen und müssen aus diesem Grunde als die Ester der Isocyansäure betrachtet werden.

Man pflegt daher die bekannte, freie Cyansäure, obgleich ihre Zugehörigkeit zu den bekannten cyansauren Salzen nicht ganz einwandfrei erwiesen ist, als Isocyansäure, und die erwähnten Salze als Salze der Isocyansäure, CO.NK usw. zu betrachten, und diese Auffassung steht auch im Einklang mit der Bildung von Formamid bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf cyansaures Kali und mit der Leichtigkeit, mit der freie Cyansäure mit Wasser in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt. Dagegen ist das bei Einwirkung von Chlorcyan auf starke Kalilauge entstehende cyansaure Kali von dem gewöhnlichen Salz nicht verschieden.

Nach Nef¹⁾ wäre die Eigenschaft der Cyanätholine als Ester der eigentlichen Cyansäure allerdings zweifelhaft. Die Ansichten über die Konstitution der Cyansäure dürfen daher als noch nicht vollkommen geklärt gelten.

7. Cyansäure (Isocyansäure), CNOH.

Die Cyansäure wurde im Jahre 1818 von Vauquelin entdeckt und 1822 von Wöhler genauer untersucht. Sie entsteht durch Oxydation der Cyanmetalle an der Luft, rascher und vollkommener erfolgt die Oxydation bei Gegenwart von Metalloxyden, wie Bleioxyd oder Braunstein. Drechsel²⁾ erhielt das Kalisalz beim Einleiten von Cyan oder Chlorcyan in Kalilauge oder beim Erhitzen von carbaminsaurem Kali. Weltzien³⁾ erwärmt zu ihrer Darstellung Harnstoff mit Phosphorpentachlorid. Nach Kolbe⁴⁾ entsteht ihr Kalisalz bei der Elektrolyse von Cyankaliumlösung, und Heroun⁵⁾ konnte ihre Bildung beobachten, wenn er ein Gemisch von Benzoldampf, Acetylen und Ammoniak über eine zur Rotglut erhitzte Platinspirale führte.

Darstellung. Zur Darstellung von reiner Cyansäure erhitzt man nach Baeyer⁶⁾ Cyanursäure in einem rechtwinklig gebogenen Verbrennungsrohr, dessen herabhängender Schenkel in einer Kältemischung gekühlt wird.

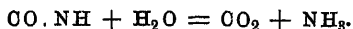
Eigenschaften. Die Cyansäure bildet bei niedriger Temperatur eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von großer Flüchtigkeit, heftigem, zu Tränen reizenden, eisessigartigen Geruch. Die flüssige Säure wirkt stark blasenziehend auf die Haut und ist sehr giftig; ihr Dampf ist nicht brennbar.

Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist nach Troost und Hautefeuille⁷⁾ bei 0° 1,140, bei — 20° 1,1558 und die Dampfdichte bei 440° 1,50. Die Bildungswärme beträgt nach Lemoult⁸⁾ flüssig 125,1 Cal. Die Verbrennungswärme nach Troost und Hautefeuille (a. a. O.) 98,47 Cal.

Die Cyansäure geht unter 0° langsam, beim Herausnehmen aus der Kältemischung explosionsartig in das amorphe, isomere Cyamelid über, wobei

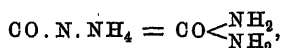
¹⁾ Ann. Chem. 287, 296. — ²⁾ Zeitschr. f. prakt. Chem. [2] 16, 169. — ³⁾ Ann. Chem. 107, 219. — ⁴⁾ Ebend. 64, 237. — ⁵⁾ Bull. soc. chim. 38, 410. — ⁶⁾ Ann. 114, 165. — ⁷⁾ Compt. rend. 67, 1195. — ⁸⁾ Ann. chim. phys. [7] 16, 360.

1 g nach Troost und Hautefeuille 410 Wärmeeinheiten entwickelt. Die Säure ist in Eiswasser ohne Zersetzung löslich und die Lösung nur unter 0° beständig; bei Temperaturen über 0° zerfällt sie rasch in Kohlensäure und Ammoniak:



In Alkoholen löst sie sich unter Esterbildung, wobei je zwei Moleküle der Säure mit einem Molekül eines zwei- oder mehratomigen Alkohols in Reaktion treten. Als Carbonimid vermag sie sich auch mit 1 Mol. Salzsäure zu vereinigen. Ihre saure Natur wird durch die Existenz von Salzen bewiesen, in denen der Imidwasserstoff durch Metalle vertreten ist.

Von ihren Salzen sind nur die der Alkalimetalle bei dunkler Rotglut beständig; die der Erdalkali- und wahrscheinlich auch aller Schwermetalle zerfallen beim Erhitzen in Kohlensäure und Cyanamidmetall. Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes lagert sich beim Erwärmen in Harnstoff um:



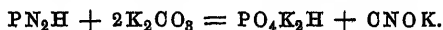
auf welcher Reaktion eine technische Methode zur Herstellung von Harnstoff beruht.

Von ihren Salzen ist nur das cyansaure Kali, K.OCN , von Bedeutung, das als Rohmaterial zur Herstellung von Harnstoff dient. Zu seiner Darstellung schmilzt man nach Liebig¹⁾ Cyankalium und trägt nach und nach Bleiglätte oder Mennige ein. Die von dem sich abscheidenden Blei getrennte Salzmasse wird mit 80proz. siedendem Alkohol ausgezogen und die Lösung zur Kristallisation gebracht. Clemm²⁾ nimmt 8 Tle. entwässertes Blutlaugensalz, 7 Tle. Pottasche und gibt zur etwas erkalteten Masse 15 Tle. Mennige. Nach weiterem Schmelzen wird das Cyanat abgegossen und wie oben behandelt. Lea³⁾, Bell⁴⁾ und Gattermann⁵⁾ verfahren mit geringen Abänderungen ähnlich. Erdmann⁶⁾ gibt folgende Vorschrift:

Man mischt 200 g getrocknetes gelbes Blutlaugensalz noch warm mit 150 g Kaliumbichromat und trägt das Gemisch in eine schwach rotglühende eiserne Schale ein. Die fertige Schmelze wird in der Schale auf dem Wasserbade mit 900 ccm 80proz. Alkohol und 100 ccm Methylalkohol ausgekocht, rasch filtriert und die ausgeschiedenen Kristalle werden mit Äther gewaschen.

Volhard⁷⁾ schmilzt Kali und trägt die entsprechende Menge Melam ein, bis eine Probe sich in Wasser mit fast neutraler Reaktion löst und erhält auf diese Weise direkt ein ganz reines Salz. Zur Herstellung einer Lösung des Salzes tröpfelt er 63 g Permanganat in eine abgekühlte Lösung von 39 g Cyankalium und 10 g Ätzkali in 100 ccm Wasser.

Vidal⁸⁾ erhält Kaliumcyanat durch Erhitzen von Phospham mit Pottasche auf Rotglut, wobei sich folgender Vorgang abspielt:



Das cyansaure Kali bildet kleine Blättchen oder tetragonale Tafeln vom spezifischen Gewicht 2,048 (Mendius) oder 2,056 (Schröder) und ist leicht in kaltem Wasser löslich. Nach Erdmann (a. a. O.) löst 80proz. Alkohol

¹⁾ Ann. Chem. 41, 289. — ²⁾ Ebend. 66, 382. — ³⁾ Jahresber. 1861, S. 789. —

⁴⁾ Chem. News 37, 100. — ⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1224. — ⁶⁾ Ebend. 26, 2438. — ⁷⁾ Ann. Chem. 259, 378. — ⁸⁾ D. R.-P. Nr. 95340.

beim Kochen 62, bei gewöhnlicher Temperatur 32 g des Salzes pro Liter. Die Lösungswärme beträgt nach Berthelot¹⁾ — 5,170 Cal.

Die wässrige Lösung des Salzes zersetzt sich bei längerem Stehen unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak.

Cyan und Schwefel.

(Sulfocycansäuren, CNSH.)

Wie bei der Cyansäure sind auch bei der Sulfocycansäure zwei isomere Verbindungen des Schwefels mit dem Cyan möglich, die Schwefelcyanwasserstoffsäure, $\text{N}\equiv\text{C}\cdot\text{SH}$ (Thiocycansäure oder Rhodanwasserstoffsäure) und das Thiocarbimid, $\text{S}=\text{C}=\text{NH}$.

Von den beiden, der obigen empirischen Formel entsprechenden Säuren ist jedoch in freiem Zustande und in Form von Metallsalzen nur die Rhodanwasserstoffsäure bekannt, die aber in ihrer Konstitution trotz der analogen Bildungsweise nicht der gewöhnlichen (Iso-) Cyansäure, sondern der nur in Ätherform bekannten normalen Cyansäure entspricht. Umgekehrt sind hier auch nur Ester der Isosulfocycansäure, $\text{CN}\cdot\text{SH}$, die sogenannten Senföle, bekannt, die mit den Estern der Rhodanwasserstoffsäure isomer sind.

Für uns kommt nur die

8. Rhodanwasserstoffsäure (normale Sulfocycansäure), CNSH,

in Frage.

Die Rhodanwasserstoffsäure wurde bereits 1790 von Winterl, 1798 von Buchholz, 1804 von Rink in ihren Reaktionen beobachtet, aber erst 1808 von Porret dargestellt und eingehender untersucht. Ihre Zusammensetzung ermittelte Berzelius im Jahre 1820 und führte später für das von ihm darin angenommene Radikal CNS die Bezeichnung „Rhodan“ (von $\phi\acute{o}\delta\acute{o}\varsigma$, wegen der roten Eisenreaktion) ein.

Vorkommen. Der Allylester der Rhodanwasserstoffsäure findet sich in Form eines Glykosids, des myrnsauren Kaliums, im Senfsamen. Kleine Mengen von Rhodanverbindungen sind beständig im Harn des Menschen und verschiedener Tiere vorhanden, deren Bildung im Speichel, besonders bei Rauchern, stattfindet. Rhodan ist aus diesem Grunde auch im Magensaft enthalten.

Darstellung. Die wässrige Lösung der Rhodanwasserstoffsäure erhält man aus ihren Salzen durch Destillation mit nicht überschüssiger, mindestens vierfach verdünnter Schwefelsäure, oder durch Zersetzen ihrer in Wasser suspendierten Blei- und Quecksilbersalze mit Schwefelwasserstoff. Auch aus dem Baryumsalz läßt sich durch Zersetzen mit der berechneten Menge Schwefelsäure eine reine, wässrige Lösung gewinnen.

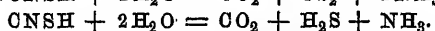
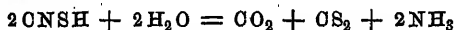
Eine stärkere Säure wird aus dem Kalisalz durch Versetzen einer gesättigten Lösung desselben mit stark abgekühlter, konzentrierter Salzsäure und Destillation im Vakuum als etwa 10proz. Lösung gewonnen. Erhitzt man diese Lösung im Vakuum auf 40°, und leitet die Dämpfe durch ein Chlorcalciumrohr in eine durch Kältemischung stark abgekühlte Vorlage, so kondensieren sich die Dämpfe zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit. Nach

¹⁾ Jahresber. 1873, S. 77.

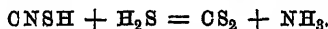
Wöhler kann die wasserfreie Säure auch durch gelindes Erhitzen von Rhodanquecksilber in einem Strom trockenen Schwefelwasserstoffgases erhalten werden, wobei aber nach Hermes¹⁾ beim Arbeiten mit größeren Mengen zuweilen Explosionen eintreten.

Eigenschaften. Die wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure ist in der Kälte eine farblose, sich sehr bald gelb färbende Flüssigkeit von stechendem, an Essigsäure erinnernden Geruch, die bei weiterem Abkühlen kristallinisch erstarrt. Sie ist außerordentlich leicht flüchtig und zersetzt sich, aus der Kältemischung herausgenommen, in wenigen Minuten in Cyanwasserstoffsäure und Persulfocycansäure, $C_2N_2H_2S_3$. Sie ist leicht in Wasser und auch in Äther löslich.

Eine 12,7proz. wässrige Lösung zeigt bei 17° das spez. Gew. 1,04 (Hermes, a. a. O.) und erzeugt auf Papier einen roten Fleck, der an der Luft verschwindet. Die wässrige Lösung der Säure wirkt nicht giftig. Fünfprozentige Lösungen sind monatelang haltbar. Bei der Destillation der wässrigen Säure geht diese mit den Wasserdämpfen größtenteils unzersetzt über. Je nach der Konzentration zersetzt sich aber ein Teil im Sinne der folgenden Gleichungen:



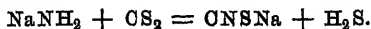
Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die gesättigte Lösung der Rhodanwasserstoffsäure zersetzt sie sich in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak,



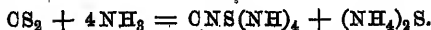
Diese Zersetzungen entsprechen denjenigen, welche die Isocycansäure durch Wasser erleidet.

Durch Permanganat und ähnliche Oxydationsmittel werden Blausäure und Schwefelsäure gebildet. Durch Zink und Salzsäure entstehen Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Methylamin und Thioformaldehyd. Beim Erwärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure zerfällt die Rhodanwasserstoffsäure in Ammoniak und Kohlenoxysulfid. Chlor und Salpetersäure erzeugen unter heftiger Reaktion Pseudoschwefelcyan.

Die Salze der Rhodanwasserstoffsäure entstehen durch direkte Addition von Schwefel an Cyanide, z. B. aus Cyankalium oder Blutlaugensalz durch Schmelzen mit Schwefel, oder Kochen von Cyankaliumlösung mit Schwefel, Blutlaugensalz oder Berlinerblau mit Schwefelkaliumlösung usw. Rhodankalium wird erhalten beim Leiten von Cyangas über erhitztes Schwefelkalium oder wenn mäßig erhitztes Natriumamid mit Schwefelkohlenstoffdampf zusammentrifft:



Rhodanammonium entsteht aus Blausäure und mehrfach Schwefelammonium, sowie beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischer Ammoniaklösung:



Mit Ausnahme derjenigen von Blei, Silber, Kupfer und Quecksilber sind die Rhodansalze sämtlich in Wasser löslich. Die Lösung des Eisenrhodanids ist intensiv blutrot gefärbt und ist als Reaktion auf Eisen oder Rhodan

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 97, 463.

verwendbar. Bei Luftabschluß lassen sich die Rhodanide der Alkalimetalle, ohne Zersetzung zu erleiden, auf sehr hohe Temperaturen erhitzen. Bei Luftzutritt verbrennen sie unter Bildung von Schwefelsäure und cyansauren Salzen. Die Rhodanide der Schwermetalle zersetzen sich bei hohen Temperaturen, wobei gewöhnlich Schwefel und Schwefelkohlenstoff sich verflüchtigen und Schwefelmetall hinterbleibt.

Rhodansalze sind Gifte für niedere Organismen. Nach Böhmer¹⁾ und Florain²⁾ sind die löslichen Salze für Pflanzen schädlich. Die in Flußläufe gelangenden rhodanhaltigen Abwässer der Ammoniakfabriken haben sich in einigen Fällen als gefährlich für den Fischbestand erwiesen. Weigelt hat nachgewiesen, daß Forellen in Lösungen von 0,1 g Rhodanammonium im Liter Wasser noch ohne Schaden leben können. Nach Frankland und Silvester³⁾ können Goldfische bei einer Konzentration von 250:100,000 noch leben, bei 450 Rhodan zeigen sie Unbehagen und bei 500 verenden sie.

Von größerem technischen Interesse sind nur die folgenden Salze der Rhodanwasserstoffsäure.

Rhodanammonium, NH_4SCN . Das Salz bildet sich bei der trockenen Destillation schwefel- und stickstoffhaltiger organischer Körper, und ist daher stets im Ammoniakwasser der Leuchtgasfabriken und Kokereien enthalten.

Darstellung. Nach Claus⁴⁾ und J. Schulze⁵⁾ wird ein Gemisch von 600 Tln. Alkohol von 95 Proz., 800 Tln. Salmiakgeist vom spez. Gew. 0,912 und 350 bis 400 g Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wird ein Drittel der Gesamtflüssigkeit abdestilliert und der Rückstand der Kristallisation überlassen. Man erhält aus obigem Ansatz etwa 280 g NH_4CNS .

Auf der gleichen Reaktion beruht ein technisch zu hoher Vollkommenheit gelangtes Verfahren, das früher fabrikatorisch ausgebeutet wurde. Heute wird das Salz ausschließlich aus gebrauchten Gasreinigermassen hergestellt.

Eigenschaften. Das Salz kristallisiert aus der wässerigen Lösung in großen Tafeln oder Blättern von rein weißer Farbe. Sein spezifisches Gewicht beträgt nach Clarke⁶⁾ 1,3075 bei 13°, nach Clarke und Dudley⁷⁾ 1,299 bis 1,316; sein Schmelzpunkt liegt nach Reynolds⁸⁾ bei 159°, nach Liebig aus Alkohol kristallisiert bei 145°, nach Völkel aus Wasser bei 170° nach Gmelin-Kraut⁹⁾ bei ungefähr 149°, nach Gössner bei 169°.

Die Bildungswärme aus CNSH und $\text{NH}_3 + 12550$ Cal beträgt nach Joannis aus den Elementen $+56,8$ Cal. Die molekulare Verbrennungswärme ist nach Mattignon¹⁰⁾ 344 Cal., die Lösungswärme nach Joannis 5670 Cal bei 12°.

Beim längeren Erhitzen über den Schmelzpunkt geht das Salz in den isomeren Sulfoharnstoff über und zersetzt sich bei noch höheren Temperaturen schließlich in Mellon.

Das Salz ist unter bedeutender Wärmeabsorption in Wasser löslich. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 122,1 Tle., bei 20° 162,2 Tle. des Salzes. Beim Mischen von 133 Tln. Rhodanammonium mit 100 Tln. Wasser von 13° sinkt

¹⁾ Deutsche landw. Presse II, 225. — ²⁾ Gaz. méd. de Paris 1889, S. 317. — ³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, S. 231. — ⁴⁾ Ann. Chem. 179, 112. — ⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 518. — ⁶⁾ Jahresber. 1877, S. 43. — ⁷⁾ Am. Journ. sc. Sill. [3] 14, 282. — ⁸⁾ Ann. Chem. 150, 255. — ⁹⁾ Neueste Auflage I, 8, 806. — ¹⁰⁾ Ann. chim. phys. [6] 68, 84.

die Temperatur nach Rüdorff¹⁾ auf -18° , beim Lösen von 90 g in 90 g Wasser von 17° nach Clowes²⁾ auf -12° , beim Mischen gleicher Gewichtsteile des Salzes und Wasser von 96° nach Phipson³⁾ auf -2° . Das Salz ist leicht löslich in Alkohol und läßt sich auf diese Weise von anderen Salzen trennen. Auch in Methylacetat und flüssiger schwefliger Säure ist es leicht löslich.

Das Rhodanammonium löst verschiedene Metalloxyde, z. B. Quecksilberoxyd, Zinnoxid, Silberoxyd unter Bildung von Doppelrhodaniden.

Rhodankalium, KSCN. Das Salz bildet sich nach den bereits angeführten allgemeinen Methoden. Dobbin⁴⁾ erhielt es durch Umsetzung von Kaliumthiosulfat mit Cyankalium.

Darstellung. Man erhält das Salz nach Liebig und Henneberg durch Einschmelzen von 17 Tln. Pottasche und 3 Tln. Schwefel im eisernen Tiegel und allmähliches Eintragen von pulverisiertem, getrocknetem Blutlaugensalz, bis alles $K_2S_2O_8$ verschwunden ist. Die Schmelze wird mit heißem Wasser ausgelaugt, mit Schwefelsäure neutralisiert und eingedampft. Von dem entstandenen Sulfat wird das Salz durch Zusatz von Alkohol befreit.

Eigenschaften. Das Rhodankalium kristallisiert in farblosen gestreiften Säulen oder Nadeln vom Schmelzpunkt $161,2^{\circ}$ ⁵⁾ und dem spez. Gew. 1,886 bis 1,906⁶⁾.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich; nach Rüdorff (a. a. O.) lösen 100 Tle. Wasser von 0° 172,2, von 20° 217 Tle. des Salzes unter bedeutender Temperaturerniedrigung. Beim Mischen von 150 Tln. Salz und 100 Tln. Wasser von 18° sinkt die Temperatur auf $-23,7^{\circ}$. Da das Salz aus der Lösung mit Leichtigkeit sich wiedergewinnen läßt, ist es zur Bereitung von Kältegemischen vorzüglich geeignet.

Beim Schmelzen im Porzellantiegel färbt sich das Salz vorübergehend braungrün, dann indigblau, ist aber nach dem Erkalten wieder weiß. Beim Erhitzen auf 600° zerfällt das Salz vollständig, indem etwa 70 Proz. seines Cyangehaltes in Cyankalium übergehen und 20 Proz. als Blausäure entweichen. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom entsteht Schwefelwasserstoff und ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Cyankalium und Schwefelkalium. Beim Schmelzen mit Zink und Blei entstehen Cyanide; beim Schmelzen mit Eisen unter Auslaugen der Schmelze erhält man Ferrocyanide.

Bei der Elektrolyse zerfällt das Rhodankalium nach Schlagdenhauffen⁷⁾ in Schwefel, schweflige Säure, Schwefelsäure und Blausäure. Unterwirft man die wässrige Lösung der Elektrolyse, so scheidet sich nach Goppelsröder⁸⁾ am positiven Pol Persulfocyan aus, das sich auch bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat bildet (vgl. Pawlowsky⁹⁾).

Bei der Oxydation der wässrigen Lösung mit Permanganat in alkalischer Reaktion entstehen Kaliumcyanat und Sulfat; in saurer Reaktion Cyanid und Sulfat. Die konzentrierte Lösung färbt sich nach Besnou¹⁰⁾ auf Zusatz von Salpetersäure oder salpetriger Säure, Wasserstoffsuperoxyd, Chlor u. dgl. intensiv blutrot; die Färbung verschwindet beim Erwärmen oder durch Zusatz von Wasser.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 69. — ²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 190. —

³⁾ Chem. News 19, 109. — ⁴⁾ Ebend. 77, 181. — ⁵⁾ Pott, Jahresber. 1861, S. 59. —

⁶⁾ Bödeker, ebend. 1860, S. 17. — ⁷⁾ Journ. Pharm. [3] 44, 100. — ⁸⁾ Dingl.

Polyt. Journ. 254, 83. — ⁹⁾ Ann. Chem. Pharm. 61, 126. — ¹⁰⁾ Jahresber. 106, 116.

Anwendung. Die Verwendung der Rhodansalze in der Industrie ist eine beschränkte. Längere Zeit haben einige derselben in der Färberei und im Zeugdruck ¹⁾ eine gewisse Rolle gespielt, aber heute ist die Verwendung für diese Zwecke nur sehr gering. Bergmann ²⁾ bespricht ihre Verwendung zu Sprengstoffen; darauf bezügliche Patente sind D. R.-P. Nr. 148 203, 1901 der Rhein. Dynamitfabrik und 149 803, 1901 von W. Feld, Schwarz und Pojatzki ³⁾; letztere stellen aus Rhodanblei, chloresurem Kali und anderen Zusätzen eine phosphorfreie Zündmasse für Streichhölzer her. The United Alkali Company Ltd. ⁴⁾ benutzt die Rhodanide zur Herstellung von Cyaniden, indem sie deren Lösungen in geeigneter Weise mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei sie zu Sulfaten unter Entwicklung von Blausäure oxydiert werden, die durch Natron- oder Kalilauge absorbiert wird.

Der Prozeß soll auch heute noch in größerem Maßstabe ausgeführt werden.

Ferro- und Ferricyanverbindungen.

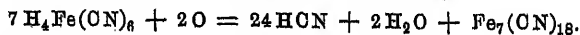
9. Ferrocyanwasserstoffsäure und deren Salze.

Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4Fe(CN)_6$. Zur Herstellung von Ferrocyanwasserstoffsäure vermischt man nach Liebig ⁵⁾ allmählich und unter gutem Rühren eine kaltgesättigte Lösung von Ferrocyankalium mit dem gleichen Volum starker, rauchender Salzsäure. Man trennt die saure Lösung von dem ausgeschiedenen Niederschlag durch Filtrieren, und löst den letzteren nach dem Auswaschen und Trocknen in Alkohol. Beim Übersichten der alkoholischen Lösung mit Äther kristallisiert die Säure in blätterigen Kristallen aus.

Zur weiteren Reinigung derselben empfiehlt Browning ⁶⁾ nochmaliges Lösen in absolutem Alkohol, Ausfällen mit über Natrium destillierten Äther und Trocknen im Wasserstoffstrom bei 80 bis 90°. In dieser Weise behandelt wird sie als schneeweißes, an der Luft unveränderliches Pulver erhalten.

O. Diefenthaler ⁷⁾ erhielt gute Resultate nach der Methode von Posselt ⁸⁾ wie folgt: Eine etwa 50proz. Lösung von Ferrocyankalium wird mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Salzsäure und wenig Äther ausgefällt, die Rohsäure auf einem Büchner-Trichter abgesaugt und mit Salzsäure gewaschen. Sie wird in Alkohol gelöst, vom Chlorkalium abfiltriert, die Lösung mit Äther gefällt, vom Niederschlag abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das erhaltene Produkt enthält noch etwa 16 Proz. Chlorkalium, von dem es durch Waschen mit absolutem (durch Natriumsulfat getrockneten) Alkohol befreit wird. Die Lösung wird wie oben ausgefällt und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Rascher kommt man zum Ziel, wenn man die Lösung direkt nach dem Ausfällen des Chlorkaliums im Vakuum eindampft.

Eigenschaften. Die Ferrocyanwasserstoffsäure bildet Blättchen oder ein schneeweißes Pulver, das sich im Zustand der Reinheit an der Luft nicht verändert. Feucht wird sie an der Luft zu Berlinerblau oxydiert, nach Carius und Reimann im Sinne folgender Gleichung:



¹⁾ Vgl. Storck und Strobel, Chem. Ind. 1879, S. 408 und 1881, S. 299. —

²⁾ Mon. scientif. [4] 2, 1457. — ³⁾ D. R.-P. Nr. 18956. — ⁴⁾ D. R.-P. Nr. 97896. —

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 88, 127. — ⁶⁾ Journ. Chem. Soc. 77, 1288. — ⁷⁾ Dissert. d. Techn. Hochschule Stuttgart, Weida i. Th. 1912. — ⁸⁾ Graham-Otto, Anorg. Chem. 4, 677.

Sie ist eine starke, vierbasische Säure, die sich mit Phenolphthalein scharf titrieren läßt.

Nach Joannis¹⁾ lösen 100 Tle. Wasser bei 14° 15 Tle. der Säure, und es beträgt die Lösungswärme der festen Säure $H_4Fe(CN)_6$ in viel Wasser bei $+10^\circ + 0,4$ Cal. Sie ist auch in Alkohol leicht löslich und wird aus der Lösung durch Zusatz von Äther gefällt. In konzentrierter Schwefelsäure ist die Ferrocyanwasserstoffsäure ohne Zersetzung löslich. Sie verhält sich auch sowohl thermisch als nach ihrem elektrischen Leitvermögen wie eine starke, vierbasische Säure und zersetzt Carbonate, sowie die Salze der Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure. Die Neutralisationswärme gegen Kalihydrat ist nach Quinchant und Chretien²⁾ pro Molekel bei 12° 57,9.

Die trockene Säure ist imstande, Äther im Verhältnis der Formel $H_4Fe(CN)_6 + 2(C_2H_5)_2O$ aufzunehmen, den sie nach Étard und Bémont³⁾ beim Liegen an der Luft wieder völlig abgibt.

Beim Erwärmen auf höhere Temperatur hält sich die Säure bis 100° unzersetzt, zerfällt aber oberhalb dieser Temperatur in Blausäure und graugelbes Eisencyanür; bei 440° soll sie nach Étard und Bémont⁴⁾ unter Blausäureabspaltung in Hydrodiferropentacyanid, $HCN[Fe(CN)_2]_2$, übergehen, das an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff und Feuchtigkeit blau wird. Die Erhitzung auf 300° im Wasserstoffstrom führt zur Bildung von Eisencyanür, das bei 430° noch beständig ist, aber in höherer Temperatur in Eisencarbid, Fe_2C_2 , und Stickstoff zerfällt.

Die wässerige Lösung zersetzt sich nach Carius und Reimann (a. a. O.) bald unter Abscheidung von Berlinerblau und Bildung von Cyanwasserstoff (s. o.). Die im Vakuum siedende Lösung gibt Blausäure ab und scheidet ein zitronengelbes Pulver von der Zusammensetzung $H_2Fe_2(CN)_6 + 2H_2O$ aus; bei Zutritt von Luft entsteht ein blaues Reaktionsprodukt von der Formel $Fe(CN)_2 + H_2O$ (vgl. Étard und Bémont, a. a. O.), das erstere hält Posselt für Eisencyanür, Erlensmeyer dagegen für Ferroferrocyanid, $Fe_2[Fe(CN)_6]$.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure bildet mit Nitrilbasen schwer lösliche, saure Salze und spielt daher eine wichtige Rolle in der Trennung der Aminbasen von den Nitrilbasen.

Unter den Salzen der Ferrocyanwasserstoffsäure sind nur die folgenden von technischer Bedeutung:

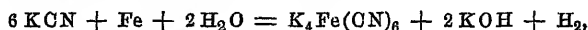
Ferrocyanammonium, $(NH_4)_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$. Étard u. Bémont (a. a. O.) erhielten das Salz durch Sättigen der freien Säure mit Ammoniak. Es kann auch aus Baryum- oder Bleiferrocyanid durch doppelten Umsatz mit Ammoniumcarbonat und Verdunsten der Lösung im Vakuum erhalten werden.

Das Salz ist dem Blutlaugensalz isomorph, aber wenig beständig. Seine Lösung in Wasser zerfällt beim Kochen unter Abgabe von Cyanammonium. Auch das feste Salz zerfällt beim Erhitzen auf höhere Temperatur im gleichen Sinne.

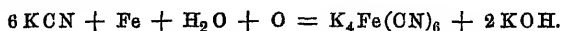
Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, ist das wichtigste Salz der Ferrocyanwasserstoffsäure und war lange Zeit das alleinige Ausgangsmaterial für die Darstellung aller anderen Cyanverbindungen. Nach Fleck⁵⁾ erschien das Produkt im Jahre 1825 zum ersten Male im Handel.

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 26, 514. — ²⁾ Compt. rend. 137, 65. — ³⁾ Ebend. 99, 972. — ⁴⁾ Compt. rend. 99, 1024. — ⁵⁾ Fabr. chem. Prod. a. tier. Abf., II. Aufl., S. 85.

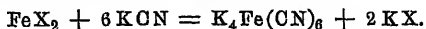
Das Salz entsteht nach Geiger¹⁾ durch Einwirkung einer kochenden Lösung von Cyankalium auf feinverteiltes Eisen und zwar bei Luftabschluß unter Wasserstoffentwicklung:



bei Luftzutritt ohne diese:



Liebig²⁾ erhielt es durch Kochen von Cyankaliumlösung mit Eisenoxydulhydrat oder frisch gefälltem Schwefeleisen:



Darstellung. Im großen gewann man das Salz früher durch Schmelzen tierischer Abfälle mit Pottasche und Eisen in eisernen Gefäßen und Auslaugen der Schmelze mit Wasser, wobei das in der Schmelze vorhandene Eisen sich beim Lösungsprozeß mit dem aus dem Stickstoff der tierischen Stoffe gebildeten Cyankalium in Ferrocyanalium umsetzte, das durch Reinigen und Umkristallisieren weiter verarbeitet wurde.

Heute gewinnt man das Salz ausschließlich aus den Produkten, die sich bei der Reinigung des Leuchtgases in erheblichen Mengen ergeben und durch ein verhältnismäßig einfaches Verfahren zu einem reinen Produkt führen. Auch aus den Rhodaniden läßt sich durch Entschwefelung und geeignete Behandlung Ferrocyanalium herstellen.

Physikalische Eigenschaften. Das gelbe Blutlaugensalz tritt in großen, zitronen- bis orangefarbenen durchscheinenden bis durchsichtigen Kristallen auf von tafelförmiger Gestalt, nach Bunsen scheinbar tetragonal, nach Wyruboff³⁾ monoklin, die leicht nach einer Richtung in dünnen Blättchen spaltbar sind.

Das spezifische Gewicht beträgt nach Thomson 1,833, nach Schiff 1,860, nach Buignet 2,052 und wird von Landolt-Bernstein (neueste Aufl.) im Durchschnitt mit 1,8533 angegeben. Das kristallisierte Salz enthält 3 Mol. Wasser, die leicht bei 100° entweichen.

Die Bildungswärme aus $6 \text{ C} + 6 \text{ N} + \text{Fe} + 2 \text{ K}_2$ ist 218,2 Cal für die feste Verbindung, aus $6 \text{ CN} + \text{Fe} + 2 \text{ K}_2 = 464,2$ Cal. Die Bildung bei der Neutralisation von $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ist von einer Wärmeentwicklung im Betrage von + 54,0 Cal begleitet⁴⁾, während Joannis⁵⁾ für den Neutralisationsprozeß $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{ aq} + 4 \text{ KOH aq} = 13,87$ Cal findet.

Das Salz ist leicht in Wasser löslich und die bei Normaltemperatur (15°) gesättigte Lösung enthält im Liter 258,775 g und hat bei der gleichen Temperatur das spezifische Gewicht von 1,4409. Schiff⁶⁾ gibt folgende Tabelle über das spezifische Gewicht und den Prozentgehalt der wässrigen Lösungen bei 15° (s. Tab. a. f. S.).

Das Ferrocyanalium ist von bitterlich süßem Geschmack, nicht giftig und wirkt in größeren Dosen, innerlich genommen, schwach abführend.

Chemisches Verhalten. Beim schwachen Erhitzen zerfällt das Salz unter Abgabe seines Kristallwassers zu einer weißen, leicht zerreiblichen Masse, während es in kristallisierter Form hornartig zähe und sehr schwer

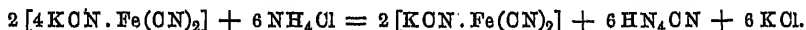
¹⁾ Ann. 1, 60. — ²⁾ Ann. 38, 20. — ³⁾ Ann. chim. phys. [4] 16, 294. — ⁴⁾ Vgl. Berthelot, Compt. rend. 78, 1085. — ⁵⁾ Ebend. 94, 725. — ⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 38, 20.

100 Tle. der Lösung enthalten		Spezifisches Gewicht	100 Tle. der Lösung enthalten		Spezifisches Gewicht
$K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$	$K_4Fe(CN)_6$		$K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$	$K_4Fe(CN)_6$	
1	0,872	1,0058	11	9,592	1,0669
2	1,744	1,0116	12	10,464	1,0734
3	2,618	1,0175	13	11,336	1,0800
4	3,488	1,0234	14	12,208	1,0866
5	4,360	1,0295	15	13,080	1,0932
6	5,232	1,0356	16	13,952	1,0999
7	6,104	1,0417	17	14,824	1,1067
8	6,976	1,0479	18	15,696	1,1136
9	7,848	1,0542	19	16,568	1,1205
10	8,720	1,0605	20	17,440	1,1275

In Alkohol und Äther ist das Salz unlöslich.

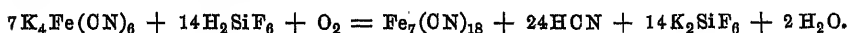
pulverisierbar ist. Beim starken Glühen unter Luftabschluß schmilzt es unter Abgabe von Stickstoff und Hinterlassung eines Gemisches von Cyankalium und Eisencarbid; bei Gegenwart von Luft entstehen Cyanat und Eisenoxyd. Die Schmelze mit Pottasche liefert Cyankalium und cyansaures Kali neben metallischem Eisen, vgl. Liebig (a. a. O.).

Die wässrige Lösung erhält sich unzersetzt. Nach Étard und Bémont (a. a. O.) liefert sie beim Vermischen mit Salmiak in der Kälte das Doppelsalz, $KCN \cdot 3NH_4(CN) \cdot Fe(CN)_2$, beim Kochen dagegen tritt folgende Reaktion ein:



Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt sie vollständig in Quecksilbercyanid, Quecksilber und Eisenoxydhydrat. Bei der Elektrolyse der Lösung tritt zunächst Oxydation zu Ferricyankalium ein, das dann im weiteren Verlauf in Cyankalium, Cyan und gelbes Blutlaugensalz zerfällt.

Verdünnte Schwefelsäure treibt nur einen Teil des Cyanwasserstoffs aus, konzentrierte zersetzt das Salz vollkommen unter Bildung von Kohlenoxyd. Salpetersäure wirkt zunächst oxydierend unter Bildung von Ferrisalz und erzeugt bei längerem Erwärmen Nitroprussidkalium (s. später). Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt das Salz vollkommen unter Bildung von Berlinerblau und Kaliumsiliciumfluorid¹⁾:



Alle Oxydationsmittel, die Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze überzuführen vermögen, verwandeln in gleicher Weise das Ferrocyankalium in die Ferriverbindung. In Mischung mit Nitraten und Chloraten explodiert das Salz mit großer Heftigkeit.

Anwendung. Das gelbe Blutlaugensalz dient zur Darstellung anderer Cyanverbindungen, besonders des Cyankaliums und des Berlinerblaus, in der Färberei und im Zeugdruck, als Sprengstoff²⁾, sowie zum Härten von Stahl.

¹⁾ Vgl. Matuschek, Chem.-Ztg. 25, 158. — ²⁾ Vgl. Augendre, Compt. rend. 80, 172; Pohl, Jahresber. 1880, S. 695.

Über die Produktion des Deutschen Reiches an Ferrocyankalium gibt Bertelsmann¹⁾ folgende, allerdings nur bis 1905 reichende Statistik in 100 kg als Einheit:

Jahr	Produktion	Jahr	Produktion	Jahr	Produktion
1888	17 000	1894	18 000	1900	16 000
1889	19 000	1895	22 000	1901	18 000
1890	18 000	1896	21 000	1902	23 000
1891	19 500	1897	20 000	1903	22 000
1892	23 000	1898	19 000	1904	22 000
1893	23 000	1899	17 000	1905	25 000

Produktionsziffern aus den folgenden Jahren liegen nicht vor.

Die Ausfuhr des Deutschen Reiches an Ferrocyankalium und Ferrocyanatrium bewegte sich bis 1903 wie folgt:

Jahr	Ferrocyankalium		Ferrocyanatrium	
	Menge in 100 kg	Wert in 1000 Mk	Menge in 100 kg	Wert in 1000 Mk
1897.	6 480	707	3548	180
1898.	4 719	562	3384	191
1899.	6 572	907	4394	201
1900.	4 139	555	1581	37
1901.	8 085	800	2016	45
1902.	9 768	928	3873	88
1903.	12 274	1 141	2850	70

Seit dem Jahre 1906 werden gelbes und rotes Blutlaugensalz und Ferrocyanatrium in den Nachweisungen des Kaiserl. Statistischen Amtes nicht mehr getrennt aufgeführt. Der Außenhandel des Deutschen Reiches in diesen Waren stellte sich folgendermaßen:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in 100 kg	Wert in 1000 Mk	Menge in 100 kg	Wert in 1000 Mk
1906.	50	?	9 484	?
1907.	75	?	10 217	?
1908.	28	3	9 110	835
1909.	50	4	14 509	1131
1910.	55	4	14 122	1125
1911.	67	5	12 946	980
1912.	124	10	11 666	1017

Ferrocyanatrium, $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 10\text{H}_2\text{O}$. Das Salz entsteht und wird dargestellt in analoger Weise wie das Kalisalz.

Es bildet durchsichtige, hellweingelbe Prismen, ist sehr spröde und, im Gegensatz zum Kalisalz, nicht spaltbar. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und die Kristalle verwittern an der Luft. Beim Zusatz von Alkohol zur

¹⁾ Technol. d. Cyanverb., S. 310.

wässerigen Lösung bis zur Trübung kristallisiert das Salz mit 9 Mol. Wasser. Nach Conroy¹⁾ lösen sich in 1 Liter Wasser bei

18°	20°	42°	53°	58°	60°	77°	80°	96°	98°	98,5°
29,45	31,85	58,50	75,90	88,40	90,20	129,50	146,0	157,0	157,5	161,0 g

$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Das Salz wird zu den gleichen Zwecken verwendet wie das gewöhnliche, gelbe Blutlaugensalz.

10. Ferricyanwasserstoffsäure und deren Salze.

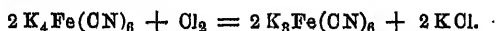
Ferricyanwasserstoffsäure, $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Man erhält die freie Säure nach Gmelin durch Zersetzen des Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats im Vakuum in Form von braungrünen, glänzenden dünnen Nadeln. Schafarik²⁾ empfiehlt, eine kaltgesättigte Lösung von rotem Blutlaugensalz mit 2 bis 3 Vol. rauchender Salzsäure zu zersetzen; nach Rammelsberg³⁾ ist aber die so hergestellte Säure stets kalihaltig und mit Ferrocyanverbindungen verunreinigt.

Auch die durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelsäure hergestellte Säure ist nach Diefenthäler (a. a. O.) nicht rein, weil entgegen den bisherigen Angaben durch Fällen einer Bleinitratlösung mit rotem Blutlaugensalz kein Ferricyanblei gefällt wird, sondern ein Doppelsalz der Formel $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{NO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, das beim Zersetzen mit Schwefelsäure eine salpetersäurehaltige Säure ergibt. Zur Darstellung der reinen Säure empfiehlt er den Weg über das Silberferricyanid, das sich durch Mischen der Lösungen von Silbernitrat und Ferricyankalium im Verhältnis 1:3 leicht rein erhalten läßt.

Eigenschaften. Die freie Säure ist wenig beständig und färbt sich bei längerem Liegen blau. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Äther und die wässrige Lösung zersetzt sich bald unter Abscheidung eines blauen Niederschlages.

Wichtig von den Salzen der Ferricyanwasserstoffsäure ist das

Ferricyankalium, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, rotes Blutlaugensalz. Das Salz entsteht durch Oxydation von gelbem Blutlaugensalz mit all jenen Mitteln, die Eisenoxydulsalze in Oxydsalze überzuführen vermögen. Gmelin, der Entdecker desselben, erhielt es durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Ferrocyanalkalium, bis eine Probe beim Versetzen mit Eisenchlorid keinen blauen Niederschlag mehr gibt:



Reichardt⁴⁾ empfiehlt statt des Chlors auf je 100 g Blutlaugensalz 19 g Brom. In beiden Fällen muß das Salz vom entstandenen Chlorid oder Bromid durch Umkristallisieren getrennt werden. Dabei entsteht zuweilen der sehr explosive Chlorstickstoff, weshalb Kassner⁵⁾ die Oxydation mit bleisauerm Calcium unter gleichzeitiger Einleitung von Kohlensäure zur Fixierung des auftretenden Kalkhydrats empfiehlt, da bei Anwesenheit von freiem Ätzkalk Rückbildung in gelbes Blutlaugensalz erfolgt. Das entstehende Gemenge von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Blei kann durch Glühen an der Luft stets wieder in Calciumplumbat übergeführt werden.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 108. — ²⁾ Jahresber. 1863, S. 808. — ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 464. — ⁴⁾ Chem. Centralbl. 1869, S. 987. — ⁵⁾ Chem.-Ztg. 18, 1701.

Eigenschaften. Das Ferricyankalium bildet große, dunkelrote Kristalle des rhombischen Systems, nach Kopp, monokline Prismen oder hyazinthrote Nadeln, die beim Zerkleinern ein goldgelbes Pulver liefern. Das spezifische Gewicht des Salzes beträgt nach Schabus 1,8004, nach Wallace 1,845, nach Schiff 1,849, nach Bougnet 1,817. Als Durchschnitt geben Landolt-Bernstein (neueste Aufl.) 1,833 an.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und zwar löst sich nach Wallace 1 g Salz

bei 4,0°	10°	15,6°	37,8°	100°	104,4°
in 3,08	2,78	2,54	1,70	1,29	1,21 Tln.

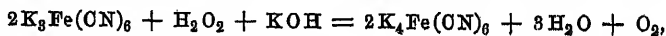
Wassers. Durch Alkohol wird es aus der wässerigen Lösung gefällt, ist in absolutem Alkohol unlöslich, in wässrigem je nach dem Grade der Verdünnung etwas löslich.

Schiff¹⁾ gibt folgende Tabelle über die spezifischen Gewichte der Lösungen bei 15°:

Prozentgehalt an $K_3Fe(CN)_6$	Spezifisches Gewicht	Prozentgehalt an $K_3Fe(CN)_6$	Spezifisches Gewicht	Prozentgehalt an $K_3Fe(CN)_6$	Spezifisches Gewicht
1	1,0051	11	1,0595	21	1,1202
2	1,0108	12	1,0653	22	1,1266
3	1,0155	13	1,0712	23	1,1331
4	1,0208	14	1,0771	24	1,1396
5	1,0261	15	1,0831	25	1,1462
6	1,0315	16	1,0891	26	1,1529
7	1,0370	17	1,0952	27	1,1596
8	1,0426	18	1,1014	28	1,1664
9	1,0482	19	1,1076	29	1,1732
10	1,0538	20	1,1139	30	1,1802

Selbst geringe Mengen des Salzes färben das Wasser intensiv gelb. Nach Sorby²⁾ wäre die Löslichkeit des Salzes vom Druck abhängig.

Die wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich am Licht teilweise unter Bildung von gelbem Salz; auch Wasserstoffsuperoxyd bewirkt diese Reaktion im Gegensatz zu seinem Verhalten gegen gelbes Blutlaugensalz, das zu rotem oxydiert wird³⁾. Nach Kassner⁴⁾ findet diese Reduktion jedoch nur bei Gegenwart von freiem Alkali statt und er gründete darauf eine Methode zur Herstellung von Sauerstoff auf kaltem Wege im Kippschen Apparat:



bei der man aus 58 g Ferridcyankalium und 100 ccm 3proz. Wasserstoff-superoxydlösung 2 Liter Sauerstoff erhält.

Durch Kochen der Lösung mit Quecksilberoxyd wird ihr alles Cyan als $Hg(CN)_2$ entzogen; beim Einleiten von Chlor entsteht sogenanntes Berlinergrün, $3Fe(CN)_2 \cdot 10Fe(CN)_3$, wogegen durch Brom schwarzes Eisencyanid, $Fe_3(CN)_8$, ausgeschieden wird. Mit Salpetersäure oder Stickstofftetroxyd entsteht Nitroprussidwasserstoffsäure, $H_2Fe(CN)_6 \cdot NO$.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 199. — ²⁾ Jahresber. 1863, S. 96. — ³⁾ Vgl. Weltzien, Ann. d. Phys. 186, 188. — ⁴⁾ Chem.-Ztg. 13, 1302.

Im Verein mit Alkalien ist das rote Blutlaugensalz ein kräftiges Oxydationsmittel und wirkt ähnlich, wenn auch schwächer, als Permanganat, wobei es in gelbes Salz übergeht. So vermag es Bleioxyd in Bleisuperoxyd, Chromoxyd in Chromsäure, Nitrosophenole in Nitrophenole überzuführen¹⁾.

Durch Reduktionsmittel wird das Salz ganz allgemein in gelbes Blutlaugensalz übergeführt. Es bildet, wie das letztere, eine große Anzahl von Doppelverbindungen mit Nitraten und den Salzen der Halogensäuren, sowie Doppelcyanide mit Alkali- und Alkalierdmetallen.

Anwendung. Das Ferricyankalium spielt eine nicht unbedeutende Rolle als Oxydationsmittel, sowie in der Färberei und im Zeugdruck. Erwähnt ist seine Verwendung zur Herstellung von sogenanntem Turnbillsblau, die aber in letzterer Zeit wesentlich an Bedeutung verloren hat. In der Indigo-färberei dient es als Ätzmittel (Mercers Liquor), um auf blaugefärbten Stoffen weiße Muster hervorzubringen. Blau- und Rotholzabsud nehmen auf Zusatz von rotem Blutlaugensalz lebhaftere Tönung an. Seine wichtigste Verwendung ist die zum Vervielfältigen von Zeichnungen und Schriftstücken durch Blaudruck, die sogenannte Cyanotypie, die auf der Wirkung des Lichtes auf ein in geeigneter Weise präpariertes Papier beruht.

In einer Lösung von citronensaurem Eisenoxydammoniak wird durch Zusatz einer Lösung von Ferricyankalium kein Niederschlag, sondern nur eine braune Färbung erzeugt. Wird ein mit dieser Lösung getränktes Papier dem Licht ausgesetzt, so tritt Reduktion des Ferriammoniumcitrats zu Ferrosalz ein und beim darauffolgenden Behandeln des Papiers mit Wasser entsteht ein Niederschlag von Turnbillsblau auf der Faser des Papiers. Alle bedeckten Stellen auf der zu kopierenden Zeichnung usw. bleiben von der Reduktion des Ferriammoniumcitrats verschont und erscheinen beim nachfolgenden Waschen in weißer Farbe auf blauem Grund. Das Verfahren findet ausgedehnteste Anwendung.

11. Substitutionsprodukte der Ferricyanwasserstoffsäure.

Man kennt Substitutionsprodukte der Ferricyanwasserstoffsäure, in denen eine Cyangruppe durch ein anderes gleichwertiges Radikal, z. B. die Nitroso- oder die Carbonylgruppe vertreten ist. Bei Eintritt der Gruppe NO an Stelle von Cyan entsteht die

Nitroprussidwasserstoffsäure, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_5$.

Man erhält die Säure, wie schon erwähnt, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes oder rotes Blutlaugensalz, oder durch Einleiten von Stickoxyd in Ferrocyanwasserstoffsäure:

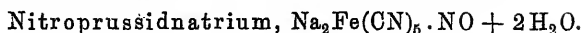


Die reine Säure gewinnt man aus dem Silbersalz durch Fällern mit Salzsäure oder dem Baryumsalz durch Versetzen mit Schwefelsäure.

Eigenschaften. Sie bildet dunkelrote, monokline, leicht zerfließliche Kristalle, die sich in Wasser, Alkohol und Äther lösen. Die rotgefärbte wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen.

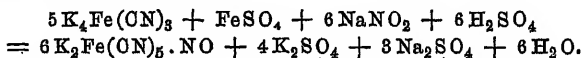
¹⁾ Vgl. Boudault, Journ. f. prakt. Chem. 36, 23; Wallace, Jahresber. 1854, S. 317.

Ihre Salze sind beständig; wichtig ist davon nur das



Man stellt das Salz nach Overbeck¹⁾ dar durch Erwärmen von 4 Tln. gepulvertem gelben Blutlaugensalz mit $5\frac{1}{2}$ Tln. konzentrierter Salpetersäure und $5\frac{1}{2}$ Tln. Wasser bis zum Verschwinden der blauen Reaktion mit Eisenvitriol. Der entstandene Salpeter kristallisiert aus der Lösung beim Erkalten zum größten Teil aus. Man gießt davon ab und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein, solange sich noch Salpeter ausscheidet. Die hinterbleibende Flüssigkeit wird mit Soda vorsichtig neutralisiert und die Lösung zur Kristallisation gebracht. Die Abscheidung des Salpeters läßt sich nach Roussin²⁾ durch Zusatz von Alkohol beschleunigen und vervollständigen.

Weith³⁾ versetzt zur Gewinnung des Salzes eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Natriumnitrid, Eisenchlorid und stark verdünnter Salpetersäure und läßt die Flüssigkeit mehrere Tage stehen. Dann wird sie nahezu neutralisiert, mit Kupfersalz gefällt und der Niederschlag durch Digestieren mit der (höchstens) theoretischen Menge verdünnter Natron- oder Sodalösung umgesetzt. Dabei hält Beilstein einen Zusatz von Eisenoxydsulfat für zweckmäßig:

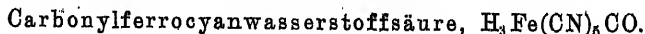


Eigenschaften. Das Salz bildet rubinrote, monokline oder rhombische Prismen vom spez. Gew. 1,6896 bei 25° (Clarke), 1,713 bis 1,731 (Schröder), die luftbeständig sind und selbst bei 100° kein Wasser abgeben. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in $2\frac{1}{2}$ Tln. Wasser. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom zerfällt es in Berlinerblau, Cyan und Stickoxyd.

Die wässerige Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Kochen und im Sonnenlicht in Eisenoxyd, Natriumnitrid und gelbes Blutlaugensalz. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bilden sich unter Abscheidung von Schwefel Berlinerblau und in der Hitze Berlinergrün, während Blutlaugensalz in Lösung geht. Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure, wirken auf die Lösung nicht ein, auch gegen Oxydationsmittel ist das Salz in saurer Lösung ziemlich beständig. In alkalischer Lösung ist es von kräftig oxydierender Wirkung.

Das Nitroprussidnatrium ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Alkalisulfide, in deren Lösung es eine prächtige, purpurviolette Färbung erzeugt, die aber wenig beständig ist und unter Abscheidung von Schwefel und Eisenoxyd bald in Rot umschlägt, wonach die Lösung Ferrocyanatrium, Rhodanatrium und Natriumnitrid enthält, indem gleichzeitig etwas Stickstoff, Ammoniak und Blausäure entwickelt werden. Aus einer konzentrierten Lösung von Schwefelnatrium und Nitroprussidnatrium fällt Alkohol den blauen Körper $[2\text{Na}_2\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5 + \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}]$, der sich an der Luft rasch grün färbt.

Durch Substitution eines Cyanradikals in der Ferricyanwasserstoffsäure durch die Carbonylgruppe CO entsteht in ganz gleicher Weise

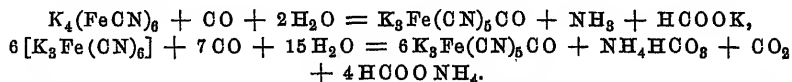


Die Säure findet sich in manchen Mutterlaugen von der Herstellung von Cyankalium aus gelbem Blutlaugensalz, besonders wenn letzteres aus Pro-

¹⁾ Jahresher. 1852, S. 438. — ²⁾ Ebend. — ³⁾ Ann. Chem. Phys. 147, 337.

dukten der Leuchtgasreinigung gewonnen wurde und wurde im Jahre 1888 von J. A. Müller¹⁾ auch darin entdeckt. Diese Laugen geben mit Eisenchloridlösung einen violetten Niederschlag, den man abfiltriert und nach gutem Auswaschen mit Pottaschelösung zerlegt. Die filtrierte Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert und alles Blutlaugensalz durch Fälln mit Bleizucker²⁾ daraus entfernt. Aus der filtrierten Lösung fällt man durch Kupfervitriollösung das Kupfersalz und gewinnt aus diesem die freie Säure durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff.

Das Kaliumsalz erhielt Müller²⁾ durch Erhitzen von gelbem oder rotem Blutlaugensalz mit Kohlenoxyd im Überschuß im geschmolzenen Rohr nach den Gleichungen:



Eigenschaften. Die freie Säure bildet farblose, blätterige Kristalle von beißendem Geschmack; ihre Neutralisationswärme gegen KOH fand Müller zu 56,18 Cal und ihre Azidität kommt daher der der Ferrocyanwasserstoffsäure gleich. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Entwicklung von Blausäure und Bildung eines blauen Niederschlages.

Sie ist eine starke dreibasische Säure und bildet wohlcharakterisierte Salze. Das Natronsalz stellt monokline Nadeln dar; das Kalisalz mit $3\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser rektanguläre Täfelchen, die bei 300 bis 400° 1 Mol. CO abgeben und dabei in gelbes Blutlaugensalz und Eisencyanür zerfallen. 100 Tle. Wasser von 18° lösen 148 Tle. des Salzes. Bemerkenswert sind noch das grüne Kupfersalz, $Cu_3[Fe(CN)_6CO]_2$, sowie das blauviolette Eisensalz, $Fe[Fe(CN)_6CO]$, die analytisch zur Unterscheidung der Carbonylverbindungen von den Ferrocyanverbindungen dienen können.

12. Ferrocyanide und Ferricyanide des Eisens.

Der Wasserstoff der Hydroxylgruppen der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure kann auch durch Schwermetalle substituiert werden. Von technischer Wichtigkeit sind nur die Salze des Eisens mit diesen Säuren. Da das Eisen sowohl in zwei- als in dreiwertiger Form in das Molekül der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure eintreten kann, so ist dadurch die Existenz von je zwei Salzen dieser Säuren mit dem Eisen bedingt.

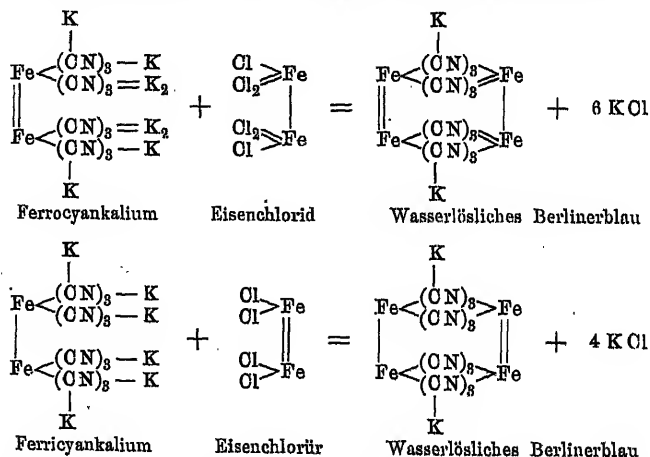
In der Lösung von gelbem Blutlaugensalz erzeugen Eisenoxydulsalzlösungen einen weißen Niederschlag von Kaliumferro-ferricyanid, $K_2Fe \cdot Fe(CN)_6$, sogenanntes Berlinerweiß, der auch als Rückstand bei der Darstellung von Blausäure aus gelbem Blutlaugensalz und Schwefelsäure hinterbleibt und dessen freie Säure als weißes Pulver beim Kochen einer wässerigen Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure entsteht, sich aber an der Luft sehr rasch oxydiert und unter Blaufärbung in das folgende Produkt übergeht. Dagegen fällen Eisenoxysalzlösungen aus der Lösung des gelben Blutlaugensalzes einen blauen Niederschlag, der, als Farbe fabrikmäßig hergestellt, unter dem Namen Berliner- oder Pariserblau usw. bekannt ist und als Ferriferrocyanid, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, aufzufassen ist.

¹⁾ Compt. rend. 104, 992. — ²⁾ Bull. soc. chim. [3] 21, 472 und [3] 29, 27.

Einen diesem äußerst ähnlichen, wenn nicht chemisch damit gleichen Niederschlag fällen Eisenoxydulsalzlösungen aus der Lösung von rotem Blutlaugensalz, der als Erzeugnis der Technik unter dem Namen Turnbullsblau in den Handel gelangt und folgerichtig als Ferroferricyanid, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, zu bezeichnen wäre. Ein Ferrisalz der Ferricyanwasserstoffsäure, das also beim Versetzen einer Lösung von rotem Blutlaugensalz mit einer Eisenoxydulsalzlösung entstehen müßte, ist in festem Zustande nicht bekannt. Beim Zusammentreffen der beiden Lösungen tritt wohl eine dunkelbraune Färbung ein und die Flüssigkeit enthält vermutlich die Verbindung $\text{Fe}_3(\text{CN})_6$; aber erst nach längerem Stehen, rascher auf Zusatz von Salzsäure, scheidet sich daraus nach Messner¹⁾ ein grüner Niederschlag von Berlinergrün, $\text{Fe}_3(\text{CN})_{24}$, aus.

Die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Niederschläge sind verschieden, je nach den Umständen, die bei ihrer Entstehung vorgewaltet haben. Sind die Ferro- bzw. Ferricyansalzlösungen dabei vorherrschend, so sind die Niederschläge entweder ganz oder teilweise in reinem Wasser löslich, sind von kolloidaler Beschaffenheit und enthalten Wasser und Alkali in chemisch gebundener und adsorbierter Form, von denen sie sich nicht befreien lassen. Überwiegen die Eisensalzlösungen, so sind die Niederschläge in reinem Wasser unlöslich und lassen sich durch Waschen vollkommen von Alkali befreien und in reinem Zustande darstellen.

Die Frage nach der Identität der beiden Substanzen, die man als Berlinerblau und Turnbullsblau unterscheidet, ist viel erörtert worden. Man hat sie zunächst auf Grund ihrer Bildungsweise als Ferriferro- und Ferroferricyanide für verschieden gehalten. Gintl²⁾ schloß aus der großen Ähnlichkeit in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten auf ihre Identität. Zd. H. Skraup³⁾ zeigte an der Hand der nachstehenden beiden Umsetzungsgleichungen, daß Niederschläge der gleichen Zusammensetzung aus Ferrosalz- und Ferricyanidlösung, wie aus Ferrisalz- und Ferrocyanidlösung entstehen können:



Die Formeln müssen identisch sein, da es gleichgültig sei, ob die vierwertige Ferro- oder die sechswertige Ferrigruppe einmal auf der rechten und

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, 9, 126. — ²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 21, 110. — ³⁾ Liebigs Ann. d. Chem. 186, 371.

das andere Mal auf der linken Seite stehe. Später brachte Messner (a. a. O.) Gründe für die Auffassung des Turnbullsblau als Ferroferricyanid. Die gleiche Anschauung findet sich vertreten bei G. Schultz¹⁾ und Treadwell²⁾. Dagegen kam K. A. Hofmann³⁾ auf Grund einer eingehenden vergleichswisen Untersuchung der beiden Produkte zu dem Ergebnis, daß das wasserunlösliche Turnbullsblau vom wasserunlöslichen Berlinerblau in keiner Weise verschieden ist. Er ging dabei von der Ansicht aus, daß ein Doppelsalz mit leicht oxydierbarem Eisenoxydul und reduzierbarem Ferricyan unbeständig sein muß, solange nicht ein Gleichgewicht durch Oxydation des Oxydulrestes durch den Ferricyanrest erfolgt ist, daß also das Ferrocyanion und das Ferroion im Turnbullsblau ihre Oxydationsstufen vertauschen und Berlinerblau entsteht.

Auch Müller und Stanisch⁴⁾ verneinen die Existenz der Ferroferricyanide; einerlei, ob Lösungen des zweiwertigen Eisens mit dem komplexen dreiwertigen Salz oder solche des dreiwertigen Eisens mit dem komplexen vierwertigen Salz gemischt werden, stets fallen als Niederschläge Ferrocyanide, die trotzdem untereinander nicht identisch zu sein brauchen. Die Frage der Identität wird demnach hier offen gelassen.

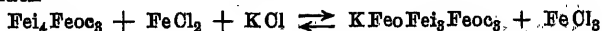
O. Diefenthäler⁵⁾ hat diese Frage neuerdings zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht. Seine Resultate faßt er in der Hauptsache wie folgt zusammen:

Die mit dem Namen Berlinerblau bezeichneten Niederschläge, sei es nun, daß sie durch Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure oder Ferrocyanalkalium auf Lösungen von Eisenchlorid entstehen, stellen nur dann einen einheitlichen Körper vor, nämlich Fe_4Feoc_3 (zweiwertiges Eisen = Feo, dreiwertiges Eisen = Fei, also $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \equiv \text{Feoc}$ und $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CO})_6 \equiv \text{Feic}$), wenn sie aus Mischungsverhältnissen kleiner als 0,7 fallen.

Die mit dem Namen Turnbullsblau bezeichneten Niederschläge, sei es nun, daß sie durch Einwirkung von Ferricyanwasserstoffsäure oder Ferricyanalkalium auf Eisenchlorürsalzlösungen entstehen, stellen höchstwahrscheinlich bei keinem der möglichen Mischungsverhältnisse eine einheitliche chemische Verbindung vor. Höchstens könnte bei Mischungsverhältnissen Feic:FeO kleiner als 0,6 es sich um den Stoff $\text{KFeO}_2\text{Fei}_5\text{Feoc}_6$ oder $\text{HFeO}_2\text{Fei}_5\text{Feoc}_6$ handeln. Bei einem Mischungsverhältnis von Feic:FeCl₂ = 1 entsteht im Gegensatz zu Müller und Stanisch kein KFeiFeoc .

Berlinerblau und Turnbullsblau sind nur dann identisch, wenn sie aus einem Mischungsverhältnis Feoc:FeCl₃ oder Feic:FeCl₂ = 1 hervorgehen. Es handelt sich dann aber nicht um den Stoff KFeiFeOC_3 , sondern um Gemische von $\text{KFeiFeoc} + \text{Fe}_4\text{Feoc}_3 + \text{K}_2\text{FeoFeoc}$; bei sämtlichen anderen Mischungsverhältnissen sind Berlinerblau und Turnbullsblau verschieden.

Turnbullsblau der empirischen Zusammensetzung $\text{KFeO}_2\text{Fei}_5\text{Feoc}_6$ läßt sich durch Eisenchlorid in Berlinerblau der Zusammensetzung Fe_4Feoc_3 umwandeln und umgekehrt, und zwar nach einer umkehrbaren Reaktion. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes scheint darauf hinzuweisen, daß die Reaktion nach



¹⁾ Kurzes Lehrb. d. chem. Technol. — ²⁾ A. a. O. I, 99 und 272. — ³⁾ Ann. Chem. 1904, 337, 1 f.; 1907, 352, 54 f. — ⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1909, 79, 81 f.

⁵⁾ Berlinerblau und Turnbullsblau; Dissertation d. techn. Hochschule Stuttgart, Weida i. Th. 1912.

verläuft. Es ist sehr wahrscheinlich, daß solche Reaktionen beim Berliner- und Turnbullsblau eine Rolle spielen, da sich die beobachteten Erscheinungen nur an Hand einer solchen Annahme deuten lassen.

In jüngster Zeit nahmen A. Eibner und L. Gerstaecker¹⁾ den Gegenstand in einer hochinteressanten Arbeit wieder auf. Zur Lösung der Frage nach der Identität des Turnbullsblau mit dem Berlinerblau mußte man, nachdem die üblichen analytischen Methoden versagten und auch die sonstige chemische und physikalische Deduktion nicht zum Ziele führte, andere Hilfsmittel heranziehen, von denen es gerade für Farbstoffe eine Anzahl gibt, z. B. das verschiedene Verhalten bei der Belichtungsprobe.

Die Genannten haben bei ihren eingehenden Versuchen über Lichtreaktionen auf Malerfarbstoffe²⁾ bei der Untersuchung von Pariserblauen Erfahrungen gemacht, welche erwarten ließen, auch bei Turnbullsblau neue Aufschlüsse zu erhalten. Sie untersuchten das Verhalten frisch gefällter, längere Zeit ausgewaschener oder mit Wasser ausgekochter Turnbullsblau im Vergleich zu Berlinerblau im Licht. Die Farben wurden in vier Tonsstärken mit wenig arabischem Gummi angerieben, auf Aquarellpapier gestrichen, zur Hälfte mit lichtundurchlässigem Karton bedeckt, zwischen Glasplatten eingeschlossen der Wirkung des Lichtes ausgesetzt. Schon nach einem Tage zeigte sich bei frisch gefälltem Turnbullsblau, nach Hofmanns Vorschrift hergestellt, gegenüber Berlinerblau ein starkes Bleichen der Aufstriche in allen Tonsstärken, während der Aufstrich mit Berlinerblau unverändert war. Ein nach der gleichen Vorschrift hergestelltes, acht Wochen lang ausgewaschenes Turnbullsblau zeigte im Aufstrich einen dem Berlinerblau sehr ähnlichen Farbton und erwies sich schon dadurch als verändert; außerdem zeigten die Aufstriche aber weder nach drei- bis viertägiger, noch nach dreimonatiger Belichtung irgend welche Veränderung gegenüber dem Berlinerblau. Der Einfluß des Kochens auf die Lichtechtheit bzw. Umwandlung des Turnbullsblau ist der gleiche wie der des Auswaschens; durch lange andauerndes Auswaschen oder längeres Erhitzen des Turnbullsblau mit Wasser wird eine Wechselwirkung innerhalb des Moleküls ausgelöst, die in der Reduktion des Ferricyan- und Oxydation des Ferrorestes besteht.

Indessen kann die Umwandlung des Turnbullsblau in Berlinerblau nicht ausschließlich auf einer Wechselwirkung seiner labilen Bestandteile durch intramolekulare Oxydation beruhen. Die nach der Belichtung gebleichten Hälften der exponierten Tafeln werden nämlich im Dunkeln wieder blau und erweisen sich bei wiederholter Belichtung so lichtecht, wie das Berlinerblau, sind also tatsächlich in solches übergegangen. Neben dem chemischen Vorgang spielt daher auch die optische Wirkung eine Rolle, insofern sie die intramolekulare Umlagerung durch Oberflächenwirkung anregt und durch die Masse hindurch weiterführt.

Eibner und Gerstaecker kommen auf Grund dieser Beobachtungen zur Schlussfolgerung, daß das frisch hergestellte Turnbullsblau nicht identisch mit Pariser- oder Berlinerblau ist, sondern als ein Derivat der Ferricyanwasserstoffsäure anzusprechen ist, daß es aber unter geeigneten Umständen in solches übergeht. Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt von den Versuchsbedingungen ab; bei Gegenwart von schwefliger Säure ist sie gering,

¹⁾ Chem.-Ztg. 1913, S. 138, 178, 195 ff. — ²⁾ Ebend. 1913, S. 137.

vergrößert sich aber bei Luftzutritt bzw. beim Kochen mit Wasser. Die Vollständigkeit der Umwandlung hängt von der Dauer der sie bewirkenden Operationen ab und erfolgt nicht durch Auswaschung bis zur Entfernung des in Lösung verbliebenen Eisenoxydulsalzes. Hofmanns Versuche, seine Präparate durch möglichst vollständiges Auswaschen von allen Beimengungen zu befreien, erforderten bei der schleimigen Beschaffenheit der Niederschläge wochenlanges Arbeiten, wodurch unter Mitwirkung von Luft und Licht die Möglichkeit von sekundären Veränderungen im Sinne obiger Ausführungen gegeben war. Seine Folgerung betreffs der Identität von Turnbullsblau und Berlinerblau ist demnach dahin zu spezialisieren, daß hier nur von der schließlichen Identität die Rede sein kann.

Für die Wissenschaft ist dieses Resultat sicherlich von großem Interesse; für die Praxis beweist es nur, daß man es bei Turnbullsblau am letzten Ende mit nichts anderem als Berlinerblau zu tun hat. Wir beschreiben folgende der hierher gehörigen Verbindungen:

Ferrokaliunferrocyanid, $K_2Fe.Fe(CN)_6$. Das Salz entsteht beim Versetzen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit einer Lösung von reinem, oxydfreiem Eisenvitriol.

Darstellung. Nach Feuerbach¹⁾ erhält man den Niederschlag nur in rein weißer Form beim Zusammengießen ausgekochter, absolut sauerstofffreier Lösungen; die geringste Spur von Luft veranlaßt Blaufärbung.

Eigenschaften. An die Luft gebracht färbt sich das Salz rasch blau unter Bildung von löslichem Berlinerblau (s. dieses). Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure liefert es nach Williamson²⁾ die Verbindung $K_2Fe_2(CN)_6 + 4H_2O$ (Williamsons Violett), die nach dem Trocknen ein prachtvoll violettblaues Pulver bildet, das in dünner Schicht in Wasser aufgeschlämmt mit grüner Farbe durchsichtig ist und beim Kochen mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz unter Bildung von Ferridcyankalium wieder in das weiße Salz übergeht.

Das Salz wird als Zwischenprodukt (sogenannter Weißteig) bei der Fabrikation von Berlinerblau fabrikmäßig hergestellt.

Ferrikaliumferrocyanid, $K.Fe.Fe(CN)_6 + H_2O$, lösliches Berlinerblau entsteht, wie erwähnt, wenn eine wässrige Lösung von gelbem bzw. rotem Blutlaugensalz mit einer unzureichenden Menge der Lösung eines Eisenoxyd- bzw. Eisenoxydulsalzes versetzt wird, als prachtvoll blauer, voluminöser Niederschlag.

Das lösliche Berlinerblau wurde zuerst von Berzelius³⁾ erhalten. Kekulé⁴⁾ wies nach, daß es Kalium als konstituierenden Bestandteil enthalte und in seiner Zusammensetzung vermutlich der obigen Formel entspreche. Reindel⁵⁾ bewies die Richtigkeit dieser Vermutung und Skraup (a. a. O.) stellte die Identität der nach beiden Verfahren hergestellten Niederschläge fest.

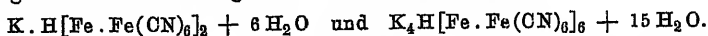
Darstellung. Man kann sowohl vom gelben, als auch vom roten Blutlaugensalz ausgehen und erhält in beiden Fällen kalihaltige, lösliche Niederschläge, aus denen das freie Alkali durch einen Waschprozeß entfernt werden muß. Dies geschieht nach Guignet⁶⁾ in der Weise, daß man die Nieder-

¹⁾ Cyanverbindungen 1896, S. 209. — ²⁾ Ann. Chem. Pharm. 57, 228. —

³⁾ Schweigg. Journ. 30, 34. — ⁴⁾ Lehrb. d. organ. Chem. 1, 327. — ⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 102, 38. — ⁶⁾ Compt. rend. 108, 178.

schläge nur so lange mit Wasser wäscht, bis das Filtrat sich blau zu färben beginnt. Das Berlinerblau teilt mit den Anilinfarbstoffen die bemerkenswerte Eigenschaft, sich aus seiner wässerigen Lösung durch Salzlösungen in fester, aber wasserlöslicher Form ausscheiden zu lassen. Man kann daher den ausgewaschenen Niederschlag auch in Wasser lösen, mit einer konzentrierten Kochsalzlösung niederschlagen und den Farbstoff durch Filtrieren von der Flüssigkeit trennen.

Das wasserlösliche Berlinerblau besitzt, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $KFe \cdot Fe(CN)_6 + \frac{7}{4} H_2O$. Chrétien¹⁾ hat es durch Dialyse gereinigt und dafür die folgenden Formeln aufgestellt:



Das durch Lösen von Blau in Oxalsäure (s. später) erzielte Produkt wird beim Erhitzen mit Oxalsäure wieder unlöslich und unterscheidet sich dadurch von dem vorherbeschriebenen Produkt.

Die Lösung des Berlinerblau gibt mit Metallsalzlösungen in der Kälte gefärbte Niederschläge, die zum Teil als Farblacke verwendet werden können. Auf der Faser erzeugt man Berlinerblau unter vorherigem Beizen mit zinn-saurem Natron durch abwechselnde Passage der Lösungen eines Eisenoxydsalzes und von gelbem Blutlaugensalz. Durch Versetzen mit einer Lösung von Eisenchlorid fällt nach Skraup (a. a. O.) ein Niederschlag von unlöslichem Berlinerblau.

Ferriferrocyanid, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 = Fe_7(CN)_{18}$, Berlinerblau, Pariserblau usw. entsteht durch Fällen einer Lösung von Eisenoxydsalz im Überschuß mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz und ist die am längsten bekannte von allen Cyanverbindungen.

Darstellung. Man erhält das Berlinerblau am einfachsten durch Fällen einer Lösung von Eisenchlorid mit Ferrocyankaliumlösung, wie erwähnt, unter Vorherrschen des Eisensalzes, Filtrieren der Flüssigkeit und Auswaschen des Niederschlages, den man bei mäßiger Wärme nicht über 100° trocknet. Man kann auch von einer Eisenvitriollösung ausgehen, wie oben verfahren, und den entstandenen weißen Niederschlag von Ferriferrocyanid darauf mit geeigneten Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, chloresaures Kali, Ferrisulfat und dergleichen in Berlinerblau überführen.

Eigenschaften. Das Berlinerblau bildet im trockenen Zustande eine dunkelblaue amorphe Masse, die auf dem Bruch oder beim Reiben bronzeeartig glänzt. Nach Beilstein²⁾ kommt diese Eigenschaft jedoch nur dem reinsten, aus Ferrinitrat hergestellten Produkt zu. Gintl³⁾ hat das Produkt in kupferglänzenden Hexaedern aus einer Lösung von frisch gefälltem Blau in konzentrierter Salzsäure erhalten.

Es ist sehr hygroskopisch und stets wasserhaltig; bei 40° getrocknet enthält es noch etwa 28 Proz. Wasser, verliert weitere Mengen Wasser bei 100 und 180° und den Rest erst über 280° unter beginnender Zersetzung in Blausäure und Eisenoxyd. An der Luft scharf erhitzt verbrennt das Berlinerblau wie Zunder.

Das Berlinerblau ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther und wird auch von verdünnten Mineralsäuren nicht gelöst. Konzentrierte Schwefel-

¹⁾ Compt. rend. 187, 191. — ²⁾ Org. Chem. 1, 1424. — ³⁾ Jahresber. 1880, S. 394.

säure verwandelt es in eine weiße, teigige Masse, ohne daß Blausäure dabei auftritt oder ihm Eisen entzogen wird. Trocknet man die Masse im luftleeren Raum auf einer porösen Platte, so bleibt ein amorphes Pulver zurück, welches von Wasser in Berlinerblau und Schwefelsäure zersetzt wird. Das Berlinerblau löst sich in Ammoniumtartrat mit violetter und in Oxalsäurelösung mit rein blauer Farbe, welche Lösungen früher als blaue Tinte benutzt wurden, aber heute durch violette und blaue Anilinfarbstoffe ersetzt sind. Nach Schoras¹⁾ fällt das Berlinerblau aus diesen Lösungen unter dem Einfluß des Sonnenlichtes fast plötzlich wieder aus. Fresenius und Grünhut²⁾ haben gefunden, daß das Berlinerblau nach dem Anreiben mit Ölen oder Ölsäuren in Äther und Chloroform kolloidal löslich ist. Nach Coffignier³⁾ löst es sich auch in Gemischen von gleichen Teilen starker Salzsäure und Alkoholen ohne Färbung auf, und zwar wächst die Löslichkeit, wie Watson Smith⁴⁾ gezeigt hat, mit steigendem Molekulargewicht der Alkohole.

Beim Kochen mit Alkalilaugen oder Quecksilberoxyd und Wasser wird das Berlinerblau quantitativ in Cyanid und Eisenoxyd übergeführt. Hierauf beruht ein technisches Verfahren zur Herstellung von Cyankalium oder Cyanatrium aus dem bei der Reinigung des Leuchtgases und Koksofengases gewonnenen Berlinerblau.

Das im Handel vorkommende Berlinerblau gewinnt man in der Regel durch Fällen einer Eisenvitriollösung mit gelbem Blutlaugensalz. Der schon blaugefärbte Niederschlag von Ferroferrocyanid wird durch Behandeln mit Luft, Chlorwasser, verdünnter Salpetersäure oder Chlorkalklösung oxydiert und zur Reinigung von gleichzeitig entstehenden, den Niederschlag grünlich färbenden Eisenoxyd mit Salzsäure ausgezogen, gewaschen und getrocknet. Es ist im allgemeinen von gleichen Eigenschaften, wie das aus Eisenoxydsalzen erhaltene Produkt, aber kein einheitlicher Körper, da es auch andere Verbindungen von ähnlicher Konstitution, wie das Berlinerblau, enthält.

Ferroferricyanid, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, sogenanntes Turnbullsblau, entsteht durch Fällen einer Lösung von Eisenoxydulsalz im Überschuß mit einer Lösung von rotem Blutlaugensalz als blauer, dem Berlinerblau sehr ähnlicher Niederschlag. Roscoe und Schorlemmer⁵⁾ machen darauf aufmerksam, daß dies Produkt zuerst von Gmelin auf dem angegebenen Wege erhalten und später in England, wo man es im großen herstellte, nach dem Namen des vermeintlichen Entdeckers Turnbullsblau genannt wurde. Skraup (a. a. O.) erhielt es durch Fällen von löslichem Berlinerblau mit Eisenchlorid, ebenso Williamson⁶⁾ durch längeres Erhitzen des teilweise löslichen Niederschlages von Berlinerblau mit einer Eisenchloridlösung. Dies war zugleich das erste Verfahren zur Gewinnung eines unlöslichen Berlinerblau, weshalb dieses in England häufig auch als Williamsonsches Blau bezeichnet wird.

Turnbullsblau ist als Ferroferricyanid, wie wir gesehen haben, nur kurze Zeit beständig; unter dem Einfluß des Waschens, der Luft und des Lichtes geht es durch intermolekulare Atomwanderung in unlösliches Berlinerblau über und zeigt dann die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften wie dieses.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 13. — ²⁾ Neueste Erf. u. Erfahr. 27, 179. —

³⁾ Bull. soc. chem. 27, 696. — ⁴⁾ Ebend. S. 940. — ⁵⁾ Ausf. Lehrb. d. Chem., Braunschweig 1879, 2, 518. — ⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 57, 234.

Anwendung. Geringere Mengen von Berlinerblau, die als Nebenprodukt zum Zweck der Cyangewinnung z. B. bei der Leuchtgas- und Koksofengasreinigung gewonnen werden, werden auf andere Cyanverbindungen, meist Cyankalium, verarbeitet. Die ganze übrige Produktion dient ausschließlich Farbzwecken. In der Färberei und im Zeugdruck, in der Fabrikation der Buchdruck- und lithographischen Farben, der Maler- und Anstrichfarben, der Tapeten- und Lackfarben werden erhebliche Mengen von Berlinerblau verbraucht, teilweise als solches, teilweise, wie z. B. in der Färberei und im Zeugdruck, durch Erzeugung auf der Faser. Meist hat man es dabei auch nicht mit einheitlichen Substanzen, sondern Mischungen der verschiedensten Art und Zusammensetzung zu tun. Im Handel wird merkwürdigerweise¹⁾ das reinste Berlinerblau als Pariserblau bezeichnet, während nur die helleren, durch Zusatz weißer Substanzen, wie Gips, Ton, Schwerspat, Kaolin, Stärke usw. erhaltenen Qualitäten als Berlinerblau gehandelt werden.

Produktionsziffern über Berlinerblau konnte schon Bertelsmann (a. a. O.) nicht ermitteln, und auch heute ist dies mangels amtlicher statistischer Erhebung in dieser Industrie nicht möglich.

Die Ausfuhr des Deutschen Reiches an Berlinerblau rein und gemischt stellt sich für die Jahre 1897 bis 1903 wie folgt:

Jahr	Menge in dz	Wert in 1000 M	Jahr	Menge in dz	Wert in 1000 M
1897.	2318	1118	1901.	1362	884
1898.	1759	1026	1902.	1802	933
1899.	1173	1203	1903.	1615	808
1900.	1218	946			

Die monatlichen Nachweise des Deutschen statistischen Amtes geben für die folgenden Jahre nachstehende Ziffern betreffend den Außenhandel des Deutschen Reiches in diesen Produkten:

Pariser- und anderes reines Blau.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in dz	Wert in 1000 M	Menge in dz	Wert in 1000 M
1903.	141	—	1671	—
1904.	24	—	2364	—
1905.	41	—	2290	—
1906.	—	—	2666	—
1907.	—	—	2590	—
1908.	—	—	2207	419
1909.	—	—	4557	797
1910.	—	—	4444	783
1911.	—	—	4854	884
1912.	—	—	—	—

¹⁾ Vgl. Blücher, Auskunfts. f. d. chem. Ind. VII, S. 320.

Reines und gemischtes Blau, Farblacke und Neublau von Berlinerblau,
Chromgrün, Zinkgrün.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in dz	Wert in 1000 M	Menge in dz	Wert in 1000 M
1903.	1117	—	5 667	—
1904.	1067	—	4 794	—
1905.	910	—	4 775	—
1906.	533	—	13 390	—
1907.	836	—	19 024	—
1908.	522	47	16 664	750
1909.	537	43	15 492	697
1910.	627	50	19 201	864
1911.	484	39	23 887	2173
1912.	719	58	25 969	2281

Es muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß die zuletzt aufgeführten Zahlen sich nicht ausschließlich auf Berlinerblau beziehen; sie enthalten noch andere Farbstoffe, die allerdings vielfach durch Mischungen mit Berlinerblau hergestellt werden.

II. Technischer Teil.

Zweites Kapitel.

Die Fabrikation von Cyanverbindungen aus tierischen Abfällen und Produkten der trockenen Destillation.

1. Die Verarbeitung von tierischen Abfällen auf Blutlaugensalz.

In der Einleitung zu diesem Werke ist bereits ausgeführt worden, daß diese alte Arbeitsweise durch die Einführung neuer Verfahren völlig verdrängt worden ist. Da sie mithin der Vergangenheit angehört, können wir uns mit ihr hier nur noch des historischen Interesses wegen beschäftigen, was auch mit Rücksicht darauf einigermaßen geboten erscheint, als die neuere Industrie sich vielfach der Erfahrungen bedient, die bei der Ausführung des alten Prozesses erworben wurden und viele glänzende Namen mit ihrer Entwicklung verknüpft sind.

Das Verfahren bestand im allgemeinen darin, daß man Pottasche in einem eisernen Tiegel zu ruhigem Fluß niederschmolz und darauf die organischen Stoffe in die Schmelze eintrug und sie bei Luftabschluß der Wirkung der geschmolzenen Pottasche überließ. Die Theorie des Verfahrens, die freilich viel später, insbesondere von J. von Liebig, A. Reimann u. a. durch eingehende Forschungen festgestellt wurde, beruht darauf, daß bei der Verkohlung der tierischen Substanz stickstoffhaltige Kohle erzeugt wird, welche die Pottasche bei der hohen Temperatur zu metallischem Kalium reduziert, das sich im Moment der Entstehung einestheils mit dem Stickstoff der Kohle zu Kaliumnitrid, anderenteils mit Kohlenstoff zu Kaliumcarbid vereinigt. Durch weitere Einwirkung der Kohle auf Kaliumnitrid sowohl, wie auch durch Wirkung des in der Schmelze entstehenden Ammoniaks auf Kaliumcarbid wird Cyankalium gebildet. Infolge des hohen Schwefelgehaltes der tierischen Stoffe entstehen gleichzeitig Alkalisulfide, die das Tiegelmateriel unter Bildung leichtflüssiger Doppelsulfüre heftig angreifen und rasch zerstören. Die Schmelze ist also stets stark eisenhaltig und um die Zerstörung der Tiegel zu verhüten, setzt man derselben gleich von vornherein größere Mengen von Eisenabfällen zu.

In der Schmelze ist das Cyan in Form von Cyanid und Cyanat vorhanden. Sie wird in Stücke zerschlagen und mit Wasser ausgelaugt, wobei das gesamte Cyankalium sich mit dem Eisensulfid in Ferrocyankalium umsetzt, das durch Kristallisation aus der Lauge gewonnen wird. Eine direkte Gewinnung von Cyankalium bei diesem Verfahren war also von vornherein ausgeschlossen.

Als Rohmaterialien für diese Fabrikation kommen in Frage:

1. Abfälle von Horn, Leder, Wolle, Fleisch, Klauen, Borsten, Haare, Blut, Knochen, Muskeln u. dgl., deren Wert von ihrem Gehalt an Stickstoff abhängig ist, der nach Karmrod¹⁾ zwischen 5 bis 17 Proz. schwankt. Auch ihr Gehalt an Schwefel ist von Bedeutung und beträgt nach von Bibra etwa 0,8 bis 4,25 Proz.

2. Rohe Pottasche und

3. metallisches Eisen in Form von Dreh- und Feilspänen oder in sonst geeignetem Zustande.

Die Fabrikation setzte sich aus drei einzelnen Teilen zusammen: dem Schmelzprozeß, dem Auslaugprozeß und dem Reinigungs- und Kristallisationsprozeß für das Blutlaugensalz.

Der Schmelzprozeß. In der ersten Zeit verfuhr man in der primitivsten Weise derart, daß man die stickstoffhaltigen Materialien in die in einem eisernen Tiegel niedergeschmolzene Pottasche möglichst bei Luftabschluß eintrug. Dabei trat infolge der hohen Temperatur der Schmelze eine außerordentlich weitgehende Vergasung ein und der größte Teil des Stickstoffs der Materialien entwich in Form von Ammoniak zusammen mit Kohlensäure und Wasserdampf, ging also nutzlos verloren. Auch zur Bildung einer stickstoffreichen Kohle, auf deren Vermittelung die Entstehung von Cyankalium größtenteils beruht, ist infolge der hohen Temperatur und des raschen Verlaufes der Verkohlung keine Gelegenheit.

Später hat man rationeller gearbeitet, indem man die stickstoffhaltigen Materialien vor der Verschmelzung einer Verkohlung bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen unterwarf in Einrichtungen, wie sie zur Herstellung von Dippelschem Öl und Knochenkohle bereits bekannt waren. Dabei verflüchtigte sich gleichfalls ein großer Teil des Stickstoffs in Form von kohlen-saurem Ammoniak und stickstoffhaltigen Basen, wurde aber in besonderen Kondensationsanlagen gewonnen und nutzbar gemacht, so daß der Stickstoffverlust auf ein viel kleineres Maß zurückgeführt wurde; gleichzeitig erzielte man auf diesem Wege eine sehr stickstoffreiche Kohle, die bei der Schmelze weit weniger umfangreiche Gefäße, als das Rohmaterial, beanspruchte, günstigere Resultate in qualitativer und quantitativer Hinsicht ergab und deren Stickstoffgehalt in der Schmelze sich viel besser ausnutzen ließ.

Es kann nicht in unserer Absicht liegen, die zur Verkohlung solcher Stoffe in Anwendung gebrachten und noch befindlichen Apparate hier zu beschreiben. Ihre Konstruktion ist bekannt und sie sind in großer Anzahl in den Werken über Zuckerfabrikation, Kohlenfabrikation u. dgl. beschrieben. Für unsere Zwecke genügt es, das Endresultat der Verkohlung der tierischen Stoffe kennen zu lernen.

Fleck²⁾ gibt die Resultate aus 91 Verkohlungen wie folgt:

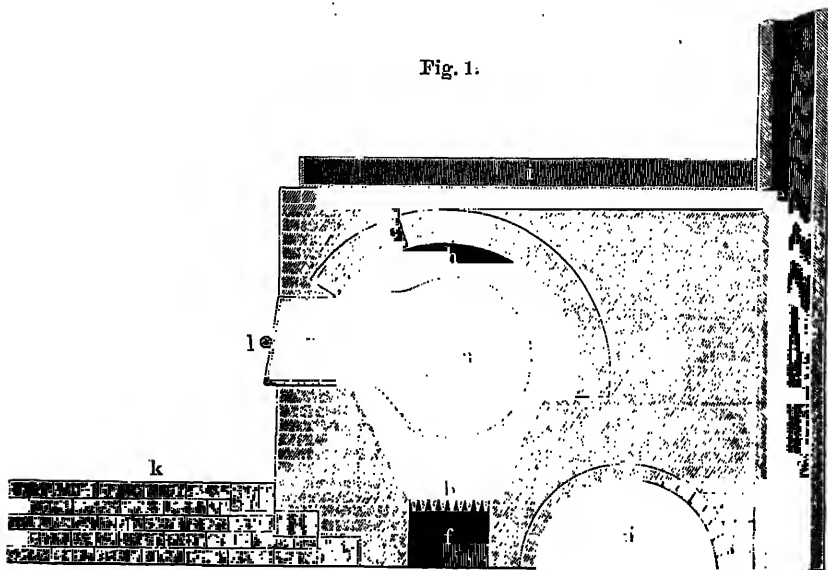
Rohmaterial:		Ausbeute:	
Hornspäne.	16 567,8 kg	Tierkohle	9 782,8 kg
Hufe	3 907,2 "	Rohes Ammoncarbonat .	1 240,3 "
Lederabfälle.	6 512,2 "	Ölhaltiges Ammoniak . .	386,3 "
Wollene Lumpen. . . .	771,5 "	Ammoniakwasser von 18	
Flaschen	4 385,6 "	bis 15° Bé	5 107,5 "
	82 094,3 kg		16 516,9 kg

¹⁾ Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbef., 1875, S. 158. — ²⁾ Die Fabrikation chem. Prod. aus tier. Abfällen. Braunschweig, 1862, S. 12 u. f.

Die Ausbeute an Tierkohle beträgt somit 30 Proz. und ihr Gehalt an Stickstoff im günstigsten Fall 7 Proz., kann aber bei schlecht geleitetem Betrieb auf 2 bis 3 Proz. fallen. Setzt man mit Fleck den mittleren Stickstoffgehalt der Tierstoffe mit 12 Proz. ein, so sind bei einer Ausbeute von 30 Proz. Kohle mit einem Stickstoffgehalt von maximal 7 Proz. nur 2,1 Proz. des Stickstoffs der Rohsubstanz, also 17,5 Proz. des ursprünglichen Gesamtstickstoffs in der Tierkohle verblieben.

Der Schmelzprozeß konnte nur in eisernen Gefäßen vollzogen werden, weil jegliches Mauerwerk von der alkalischen Schmelze sofort zerstört würde. Früher verwandte man dazu ganz allgemein ovale, in schräger Richtung in den Ofen eingebaute, mit einer verhältnismäßig kleinen Öffnung versehene Retorten, sogenannte Birnen, in denen die Pottasche niedergeschmolzen wurde

Fig. 1.



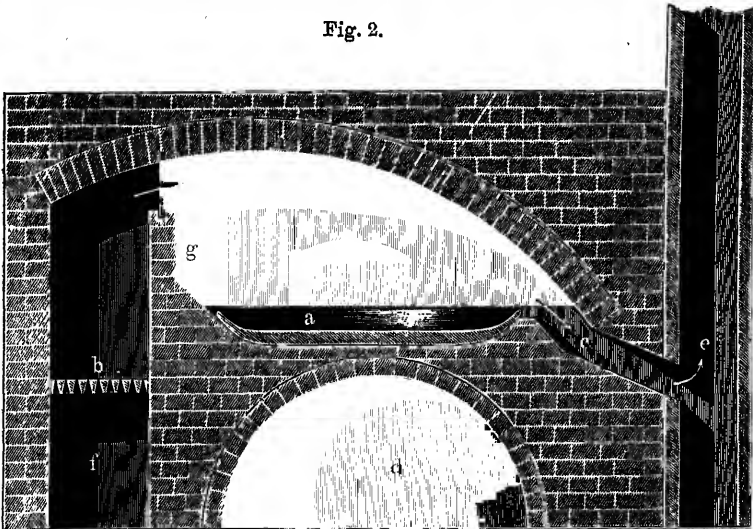
und durch deren Öffnung die Tierkohle nach und nach unter zeitweiligem Rühren durch eiserne Krücken oder Rührwerke eingetragen wurde. Fig. 1 stellt eine solche Birne im Längsschnitt durch die Mitte dar.

a ist die Birne vom Kugeldurchmesser 0,8 und einer Länge von 1 m bis zum Halsende. Der Feuerraum ist über dem Rost *b* 0,6 m hoch und die Rauchgase entweichen durch *c*, nachdem sie unter der Pfanne *i* den größten Teil ihrer Abhitze abgegeben haben. Das Eintragen der Materialien erfolgt durch die durch Deckel *l* verschließbare Öffnung *g*.

Man hat später die Birnen durch senkrecht aufgemauerte gußeiserne Kessel ersetzt und ist schließlich, als am vorteilhaftesten, zu gewöhnlichen Flammöfen übergegangen, auf deren Sohle eine gußeiserne, flache Schale zur Aufnahme der Schmelze aufgestellt und bei denen besondere Sorgfalt getragen war, daß die letztere nur mit reduzierenden Gasen in Berührung kam. Fig. 2 zeigt einen derartigen Flammofen im Längsschnitt; *a* ist eine massive, gußeiserne Pfanne von 1,8 m Länge, 1,0 m Breite, 0,1 m Tiefe und 0,1 m Stärke, *b* die Schachtfeuerung, *g* die Feuerbrücke, *h* das Ofengewölbe und *c* der zum Schornstein *e* führende Fuchs.

Zur Heizung der Schmelzkessel bediente man sich in der Regel vortrockneten Holzes zur Erzielung einer langen Flamme, guter Steinkohlen und in selteneren Fällen einer Generatorgasfeuerung. Die Chargengröße war von der Dimension der Pflanze abhängig und betrug in der Regel 100 bis 250 kg Pottasche, der die entsprechende Menge Tierkohle mit einem Zusatz von 6 bis 8 Proz. Eisenabfällen nach und nach zugefügt wurde. Um die Schmelze im Fluß zu erhalten, war ein großer Überschuß an Pottasche erforderlich, die bei der Reaktion daher nur zum kleineren Teil in Cyankalium verwandelt wurde, während der größere Teil unzersetzt blieb und beim Auslaugen der Schmelze und Kristallisieren des Blutlaugensalzes in die Mutterlauge überging, aus der er beim Eindampfen in unreiner Form als sogenanntes „Blaukali“ wiedergewonnen und zu neuen Schmelzen mit einem Zusatz von neuer Pottasche verwendet wurde.

Fig. 2.



Das Verhältnis von Pottasche zu tierischem Stoff war wechselnd und hing von der Beschaffenheit des letzteren ab; im allgemeinen kann man sagen, daß auf 100 Tle. der ersteren etwa 120 Tle. der letzteren verwendet wurden.

Das Gemenge von Pottasche und Blaukali wurde geschmolzen und sobald helle Rotglut erreicht war, mit dem Eintragen der Tierkohle begonnen. Durch starkes Rühren mit langen eisernen Krücken wurde dafür gesorgt, daß die Kohle ohne Aufenthalt in der geschmolzenen Masse untergetaucht wurde. Die Reaktion verläuft stürmisch unter Entwicklung mit helleuchtender Flamme brennbarer Gase. Ein Teil des Stickstoffs der Tiersubstanz geht dabei in Ammoniak über, das aber bei der heftigen Reaktion nur kurz in der geschmolzenen Masse verweilt und daher zur Cyanidbildung nicht viel beitragen kann. Das durch die reduzierende Wirkung der organischen Substanz aus der Pottasche entstandene Kalium verbindet sich mit einem Teil der stickstoffhaltigen Kohle zu Cyankalium und gleichzeitig findet daneben die Bildung von Einfach- und Doppelschwefelkalium aus vorhandenem Schwefel statt, wofür letzteres im glühend-flüssigen Zustande unter Bildung von Schwefel-

eisenkalium Eisen auflöst und dies dem Pfannenmaterial entzieht, wenn man nicht zuvor einen entsprechenden Zusatz von Eisenabfällen gemacht hat. Ohne diesen Zusatz hielten die Schmelzpfannen kaum 100 Operationen aus, während man bei einem entsprechenden Eisenzuschlag immerhin mit einer Abnahme von ungefähr 1 kg pro Operation an Pfannenmaterial rechnen mußte.

Der Stickstoffverlust bei diesem Prozeß war weit bedeutender, als daß er durch den in Ammoniakform wiederzugewinnenden Stickstoff ausgeglichen werden konnte. Es ist sehr wahrscheinlich, daß ein Teil desselben in freier Form abgeschieden für die Fabrikation verloren ging.

Durch das Eintragen der Tierkohle in die Schmelze wird letztere stark abgekühlt und es muß durch verstärktes Feuer dafür Sorge getragen werden, daß sie ständig im Fluß bleibt. Dabei entweicht Kohlenoxydgas, das in kleinen, blauen Flämmchen aus der Schmelze hervorbricht. Sobald diese Erscheinung vorüber ist und die Schmelze ruhig fließt, ist die Operation beendet. Die Schmelze wird mit eisernen Löffeln ausgeschöpft und in flachen Pfannen zur Erstarrung gebracht.

Sie stellt eine harte Masse von kristallinischer Struktur und grünschwarzer bis schwarzer Farbe dar, die sehr hygroskopisch ist und an der Luft liegend Ammoniak und Blausäure abgibt. Nach Brunnquell¹⁾ zeigt sie im Durchschnitt aus 10 Schmelzen folgende Zusammensetzung:

Cyankalium (als Blutlaugensalz bestimmt) . . .	8,20	Proz.
Soda und Pottasche	57,56	"
Rhodankalium	3,38	"
Cyansaures Kali	2,46	"
Schwefelsaures Kali	2,82	"
Kieselsäure	3,10	"
Unlösliches	18,11	"
Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure usw.	4,42	"

100,00 Proz.

Dem Auslaugeprozeß geht eine Zerkleinerung der Schmelze in etwa faustgroße Stücke voraus. Bringt man die Masse mit Wasser in Berührung, so findet zwischen dem vorhandenen Cyankalium und den Eisenverbindungen oder auch metallischem Eisen eine Umsetzung statt, wobei die Umwandlung des Cyankaliums in Blutlaugensalz erfolgt. Eine Isolierung des Cyankaliums als solches aus der Schmelze ist nicht möglich. Die Auslaugung geschah in großen eisernen Kesseln unter Wiederbenutzung früherer Waschlauge, so daß man stets siedewürdige Laugen erzielte und vollzog sich bei einer Temperatur unter Zuhilfenahme von strömendem Dampf von 60 bis 80° innerhalb 12 bis 24 Stunden, um die Umwandlung des Cyanids in Ferrocyanid zu einer vollständigen zu machen. Die erhaltenen Laugen zeigten eine Stärke von etwa 24° Bé und wurde nach kurzer Ruhe vom Satz (Schwärze) abgezogen und in eisernen Pfannen unter Ausnutzung der Abhitze der Schmelzöfen bis zum Kristallisationspunkt von 30° Bé eingedampft. Sie lieferten beim Erkalten und durch weiteres Eindampfen der Mutterlaugen auf 40° Bé Rohsalze, die wiederholt umkristallisiert wurden. Die Endlaugen wurden in eisernen Pfannen durch darüber geleitete Abhitze verdampft und ergaben das sogenannte Blaukali oder Blausalz, das an Stelle von Pottasche in den Schmelzprozeß zurückwanderte.

Die Reinlauge wurde auf eine Stärke von 32° Bé eingestellt und in großen eisernen Kristallisiergefäßen mit Isoliermantel zur Bildung großer Kristalle langsam erkalten lassen. In die wohl abgedeckten Gefäße hing man an Stäben eine große Anzahl von Bindfäden, an deren Ende ein kleiner Kristall von Blutlaugensalz befestigt war. Nach 10 bis 12 Tagen war die Kristallisation beendet; Wände und Boden der Gefäße waren mit einer dicken Kruste wohl ausgebildeter Blutlaugensalzkristalle ausgekleidet und die Bindfäden ringsum mit einem Überzug der schönsten Kristalle umgeben. Die abgeschlagenen Kristalle wurden mit Wasser abgespült und in Trockenkammern bei höchstens 50° C getrocknet, die Mutterlauge konnte wiederholt zum Umkristallisieren weiterer Mengen von Rohsalz verwendet werden. Der ganze Kristallisationsprozeß, wie er hier kurz beschrieben ist, wird auch heute noch in der Fabrikation des auf anderem Wege gewonnenen Blutlaugensalzes ausgeführt.

Die Ausbeute an Blutlaugensalz konnte aus den schon mehrfach erwähnten Gründen bei diesem Prozeß nur eine geringe sein. Karmrodt¹⁾ macht darüber folgende Angaben, die sich auf Schmelzen beziehen, zu denen entweder nur reine Pottasche, oder solche im Gemisch mit 25 und mehr Prozent Blaukali verwendet wurde:

Material	Teile	Blutlaugensalz in der Schmelze Proz.	Verfügbarer Stickstoff	Stickstoff im Blutlaugensalz	Ausbeute Proz.
Beste trockene Wollumpen .	500	15,22	800	152,0	19,0
Reines Horn	500	16,26	800	162,6	20,3
Kuh- und Kälberhaare . . .	500	11,94	800	119,4	14,9
Lederabfälle	600	13,52	420	135,2	32,2
Gute Hornkohle	400	16,23	280	162,3	57,9
Lumpenkohle	425	17,57	531	175,7	30,2

Man erkennt aus diesen Zahlen, wie unvorteilhaft die Verarbeitung der unverkohlten tierischen Rohstoffe war.

Beim Auslaugen der Rohschmelze mit Wasser hinterblieb als Rückstand, wie schon erwähnt, der sogenannte Satz, oder die Schwärze. Das Material stellt ein zartes, schwarzes Pulver dar und seine Menge und Zusammensetzung hing in der Hauptsache von der Natur der verwendeten Rohstoffe ab, wie folgende Angaben von Karmarsch (a. a. O.) zeigen. Man erhielt

aus Horn	18,75 Proz.
„ Lumpen	28,80 „
„ Leder	35,10 „

von folgender prozentischer Zusammensetzung (s. Tab. a. f. S.).

Der Verlust an Kali durch diese unlösliche Masse war demnach ein recht beträchtlicher und andererseits kann auch nicht bezweifelt werden, daß größere Mengen der leichtflüchtigen Kalisalze und besonders von metallischem Kalium mit den Verbrennungsprodukten aus dem Schornstein entwichen.

Die Schwärze war eines der besten Entfärbungsmittel, die man kannte und stand als solches in hohem Ruf. Zu ihrer Verwendung für diesen Zweck

	Horn	Lumpen	Leder
Kieselsäure	21,14	29,70	26,45
Kohle.	6,10	4,22	9,19
Kali	12,18	16,70	10,22
Kalk	16,20	18,45	19,66
Magnesia	2,15	1,27	0,97
Tonerde.	4,80	10,24	14,17
Eisenoxyd und Eisenmetall.	16,14	2,12	3,10
Mangan.	0,42	0,06	0,72
Kupfer	Spur	0,42	0,02
Schwefelsäure	1,27	0,16	1,85
Phosphorsäure.	10,45	6,44	4,92
Schwefel, Chlor, Cyan, Kohlensäure und Verlust	9,15	10,22	8,78

bestand seinerzeit eine kleine Industrie und das Material fand rasch Aufnahme zur Entfärbung von Mineralölen, Alkaloiden und anderen chemischen Stoffen¹⁾. Glaubhaften Mitteilungen zufolge soll die Schwärze als Nebenprodukt durch Verwertung auf Entfärbungskohle die Fabrikation von Blutlaugensalz aus tierischen Abfällen noch zu einer Zeit einigermaßen lohnend gemacht haben, in der längst schon der größte Bedarf an Cyankalium aus anderen, besonders synthetischen Quellen gedeckt wurde.

Es hat natürlich auch nicht an Vorschlägen zur Verbesserung des Verfahrens gefehlt. Brunnquell (a. a. O.) führt die aus der Schmelze entweichenden, ammoniak- und stickstoffhaltigen Gase durch eine Muffel mit geschmolzener Pottasche und Kohle und will auf diese Weise den sonst verloren gehenden Stickstoff in Form von Cyankalium binden. Engler und Bader²⁾ konstruierten einen besonderen Schachtofen, in dem die stickstoffhaltigen Gase einen langen Weg über das Pottaschekohlengemisch zu machen haben. Havrez³⁾ und Th. Richters⁴⁾ machten Vorschläge zur Verbesserung des Schmelzsatzes. Turner⁵⁾ erhitzt ein Gemisch von Pottasche, Steinkohle, Steinkohlenteer und Spateisenstein und als Stickstoffquelle Guano. Laming⁶⁾ löst tierische Stoffe bekannter Art in kochender Ätzkalilauge, gewinnt dabei Ammoniak und aus dem Rückstand beim Auslaugen Blutlaugensalz wie beim gewöhnlichen Verfahren. Karmrodt⁷⁾ verkohlt die tierischen Stoffe in einem besonderen Ofen und leitet die Gase über ein glühendes Gemenge von Pottasche und Kohle. Aber alle diese Vorschläge, die zudem meist zu einer Zeit kamen, in der neue, lohnendere und ergiebigere Quellen für Cyanprodukte in der Erschließung begriffen waren, vermochten den Untergang der alten, einst so blühenden Industrie nicht aufzuhalten. Die Entwicklung der Leuchtgasindustrie hat ihr ein Ziel gesetzt.

¹⁾ Vgl. Köhler, Ruß und Schwärze, 3. Aufl., Braunschweig 1912. — ²⁾ D. R.-P. Nr. 32132. — ³⁾ Deutsche Ind.-Ztg. 1870, S. 85. — ⁴⁾ D. R.-P. Nr. 13594. — ⁵⁾ Dingl. Polyt. Journ. 94, 164. — ⁶⁾ Ebend. 102, 157. — ⁷⁾ Ebend. 146, 294.

2. Gewinnung von Cyanverbindungen aus den Destillationsprodukten der Steinkohle.

Die fossilen Brennstoffe, vor allem die Steinkohle, enthalten nicht unbeträchtliche Mengen von organisch gebundenem Stickstoff, der bei ihrer Auswertung und Veredelung durch den Prozeß der trockenen Destillation in Leuchtgasfabriken und Kokereibetrieben als Nebenprodukt zum Teil in Form von Ammoniak- und Cyanverbindungen gewonnen wird.

Die Entstehung der Steinkohle und der bituminösen Körper überhaupt darf heute, dank der bahnbrechenden Arbeiten von Potonié, Engler und Höfer, als vollkommen aufgeklärt gelten. Man weiß, daß diese Stoffe die Reste des Zerfalls untergegangener, organischer Lebenssubstanz sind, welche die zu ihrer vollkommenen Zersetzung durch Verwesung erforderliche Menge von Sauerstoff nicht gefunden haben, so daß an Stelle einer vollständigen Auflösung der Substanz in nur flüchtige Stoffe, wie bei der Verwesung, ein Fäulnisprozeß eintrat, bei welchem die Elemente derselben durch innere Umlagerung zum Teil an der Verflüchtigung gehindert wurden, so daß je nach der besonderen Natur des Ausgangsmaterials, vorwiegend pflanzlicher Natur bei der Kohle und tierischer bei den Bitumen, besonders kohlenstoffreiche Dauerreste als Kohle, oder kohlenwasserstoffreiche als Bitumen oder Erdöl zurückblieben. Bedingung war dabei, daß die in Frage kommenden pflanzlichen und tierischen Reste vor ihrer völligen Verwesung von der Luft abgeschlossen wurden, damit ihre vollständige Verflüchtigung durch Autoxydation verhindert wurde¹⁾. Die diesem Zerfall zugrunde liegenden Vorgänge spielen sich in der Natur seit Jahrtausenden und bis auf den heutigen Tag ab und in dem Alter der verschiedenen Organolithe ist zum Teil ihre Verschiedenheit begründet.

Der Stickstoffgehalt der Kohle, der im allgemeinen mit deren Alter steigt, schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen, überschreitet aber selten 2 Proz. Hierüber liegen zahlreiche Untersuchungen, insbesondere von Drehschmidt²⁾ und Bertelsmann³⁾ vor, auf die verwiesen werden muß. Für unsere Zwecke genügt eine Zusammenstellung der Grenzzahlen für den Stickstoffgehalt der reinen Kohlensubstanz, wie sie Bertelsmann⁴⁾ aus Angaben in der Literatur ausgefertigt hat (s. Tab. a. f. S.).

Der Ursprung des Stickstoffs der Kohle ist zweifellos auf pflanzliche Eiweißstoffe und Tiersubstanz in wechselnden Mengen zurückzuführen. Die Art seiner Bindung hat Rau⁵⁾ durch partielles Verbrennen im Wasserdampf- oder Sauerstoffstrom feststellen lassen, wobei sich ergab, daß in allen Fällen der Stickstoff im Verhältnis zu Kohlenstoff entbunden wird oder zurückbleibt, er daher an den Kohlenstoff gebunden sein muß.

Über das Verhalten des Stickstoffs bei der Entgasung der Kohle liegen folgende Beobachtungen vor:

W. Foster⁶⁾ erhielt von 100 Tln. des in der Kohle enthaltenen Stickstoffs bei Laboratoriumsversuchen:

14,50 Tle.	als Ammoniak,
1,56 „	„ „ Cyan,
35,26 „	„ „ elementaren Stickstoff im Leuchtgas,
48,68 „	im Koks zurückbleibend.

¹⁾ Vgl. Engler, Chem.-Ztg. 1911, S. 1061 u. f. — ²⁾ Journ. f. Gasbel. 1904,

Herkunft	Proz. Stickstoff	Analytiker
1. Deutschland:		
Westfalen	1,25 —1,65	} Bunte
Schlesien	1,07 —1,65	
"	0,356—2,112	Grundmann
Sachsen	1,20 —1,80	Bunte
2. England:		
Newcastle	0,75 —1,75	} Lyon, Playfair u. a.
Lancashire	0,58 —1,80	
Wales	0,22 —1,73	} Fiddes
Derbyshire	0,85 —1,46	
Gloucestershire	0,59 —1,84	
Schottland	1,22 —1,61	
3. Frankreich	0,75 —1,875	de Marsilly
4. Rußland	0,35 —2,44	Alexejeff
5. Andere Länder:		
Natal	0,68 —2,20	Hefelmann und Jahn
China	0,76 —1,25	Haeussermann und Naschold
Chile	0,54 —1,17	de la Beche.

Watson Smith¹⁾ fand, daß der von Foster in seinen Berechnungen vernachlässigte Steinkohlenteer 1,667 Proz. Stickstoff enthielt (das Pech 1,595, die Teeröle etwa 2 Proz.), was nicht ganz 0,1 Proz. Stickstoff, auf 100 Tle. der ursprünglichen Kohle berechnet, ausmacht. Im Koks fand er:

Gewöhnlicher Gaskoks	1,875 Proz. Stickstoff
Bienenkorbfenkoks	0,511 " "
Koks von Garvès-Öfen	0,884 " "

Dies zeigt, daß viel weniger Stickstoff bei dem kurzdauernden Vorgange der Gasfabrikation, als bei dem lang anhaltenden Verkokungsprozesse in Koks-öfen fortgeht.

Cl. Winkler²⁾ gibt Resultate eines in Koksöfen gemachten Versuches an, wonach 28,7 Proz. des in der Kohle enthaltenen Stickstoffs im Koks verblieben und 71,3 Proz. mit den Gasen entwichen.

Knublauch³⁾ fand in drei Fällen 31 bis 36 Proz. des Stickstoffs im Koks zurückgeblieben. Von dem Gesamtstickstoff von fünf westfälischen Kohlensorten wurden 10,7 bis 13,7 Proz. als Ammoniak wiedergewonnen, bei zwei englischen Kohlen 9,39 und 24,34 (?) Proz. Von 100 Tln. des Gesamtstickstoffs der Kohlen fanden sich vor:

Im Koks	31 bis 36 Tle.
Als Ammoniak	10 " 14 "
" Ferrocyanür in der Reinigungsmasse	1,5 " 2 "
Im Teer	1,0 " 1,3 "

wonach etwa 50 Tle. als elementarer Stickstoff in das Leuchtgas übergehen müssen.

Die Frage ist neuerdings nach verschiedenen Richtungen hin eingehender studiert worden. J. Mac Leod¹⁾ fand bei 80 englischen Gaskohlen:

Im Koks	30,2 bis 89,6 Proz., im Mittel 58,3 Proz.,
Als Ammoniak	17,1 Proz.,
„ Cyan	1,2 „
Im Teer	3,9 „
„ freien Zustande	19,5 „ Stickstoff.

Feuchtigkeit der Kohle erhöhte die Ammoniakausbeute sowie die Bildung von Teer, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff; hohe Temperatur begünstigte die Bildung von Cyan, zugleich aber auch die Fixierung des Stickstoffs im Koks. A. Short²⁾ hat bei der Verkokung einer Durhamkokskohle von 76,44 Proz. Koksausbeute mit 1,57 Proz. Stickstoff und 0,82 Proz. Schwefel im Otto-Hilgenstock-Unterbrennerofen folgende Verteilung des Gesamtstickstoffs und -schwefels konstatiert:

	Stickstoff	Schwefel
Im Koks	48,81 Proz.	72,48 Proz.
Als Ammoniak und Schwefelwasserstoff . .	15,16 „	24,00 „
„ Cyan und Schwefelverbindungen . . .	1,43 „	1,72 „
Im Teer	2,98 „	1,45 „
Frei bzw. Verlust	37,12 „	0,30 „

Bei schneller Verkokung im Tiegel fanden sich dagegen im Koks 64,91 Proz. des Gesamtstickstoffs. Mit steigender Ofentemperatur nimmt die Cyanbildung im Verhältnis zur Ammoniakbildung zu.

Die eingehendsten Versuche über die Verteilung des Stickstoffs bei der Entgasung der Steinkohle wurden von Drehschmidt³⁾ unter Berücksichtigung der wirtschaftlichen Seite der Frage an 68 verschiedenen Gaskohlen angestellt. Er fand, daß vom Gesamtstickstoff der Kohle übergangen bei

	in Ammoniak	in Cyan	Menge des nutz- baren Stickstoffs
Westfälischer Kohle . .	11,8—17,0 Proz.	2,8—4,2 Proz.	18,8—20,1 Proz.
Schlesischer „ . .	11,1—20,4 „	1,6—3,0 „	18,1—23,2 „
Englischer „ . .	11,2—25,0 „	1,7—4,4 „	18,4—27,0 „

Bei den Versuchen wurden die Kohlen bei 1100 bis 1200° unter sonst gleichen Bedingungen vergast und gaben für die vorkommenden Temperaturunterschiede von 25 bis 50° keine bemerkenswerten Abweichungen in bezug auf das Verhalten der Stickstoffverbindungen. Für die Menge des entstehenden Ammoniaks war die Art der Kohle von Wichtigkeit, ohne daß sich aber ein wesentlicher Einfluß des absoluten Stickstoffgehaltes bemerkbar gemacht hätte. Durch einen hohen Wasserdampfgehalt des Gases steigt die Ausbeute an Ammoniak auf Kosten der an Cyan, welche ihrerseits wieder durch Verdünnung der Stickstoffverbindungen erhöht wird.

Auch der Einfluß der Temperatur ist von Mayer und Altmayer⁴⁾ studiert worden. Aus den bisher in dieser Richtung angestellten Versuchen kann man nach Bertelsmann folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Ammoniakausbeute bei der Vergasung der Kohle hängt in erster Linie von der Natur der Stickstoffverbindungen in der Kohle ab;
2. zur Zerlegung der Stickstoffverbindungen ist unter gewöhnlichen

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, S. 137. — ²⁾ Journ. of Gaslighting 1907,

Verhältnissen eine Temperatur von 800° erforderlich; 3. bei 900° tritt ein merklicher Zerfall des Ammoniaks ein, der mit steigender Temperatur zunimmt; er wird durch glühende Oberflächen, besonders wenn sie rauh sind, befördert und durch Verdünnung des Ammoniaks verringert.

Während das Ammoniak seinem ganzen Verhalten entsprechend hauptsächlich in der ersten Hälfte der Vergasungsdauer auftritt, zeigt sich die zweite, wertvolle Stickstoffverbindung, der Cyanwasserstoff, erst in der Mitte der Vergasungszeit, weil der Cyanwasserstoff erst aus dem Ammoniak beim Hinstreichen über glühenden Kohlenstoff entsteht. Sein Auftreten wird daher durch die Art der Kohle nur mittelbar beeinflusst, insofern es nämlich von der vorhandenen Ammoniakmenge abhängig ist. Eine hohe Temperatur begünstigt die Bildung des äußerst hitzebeständigen Cyanwasserstoffs, während sie durch die Gegenwart von Wasserdampf (z. B. bei der Kraftgasbereitung nach Mond) hintangehalten wird; ebenso wirkt eine sehr hohe Konzentration des Ammoniaks in den Destillationsgasen scheinbar nachteilig auf die Cyanbildung ein.

Im allgemeinen werden 1,5 bis 4,5 Proz. des Gesamtstickstoffs der Kohle in Cyanwasserstoff verwandelt; nimmt man an, daß dieser lediglich aus Ammoniak entstanden sei, so findet man, daß 10 bis 20 Proz. des Ammoniaks in Cyanwasserstoff übergehen. Die Destillationsgase enthalten in der Regel 0,1 bis 0,2 Vol.-Proz. Cyanwasserstoff, während ihr Ammoniakgehalt 1 bis 2 Vol.-Proz. beträgt.

Über das zeitliche Auftreten der beiden Stickstoffverbindungen während der Destillation gibt das Diagramm Fig. 3 Aufschluß, welches von Witzeck auf Grund von Betriebsversuchen zusammengestellt worden ist.

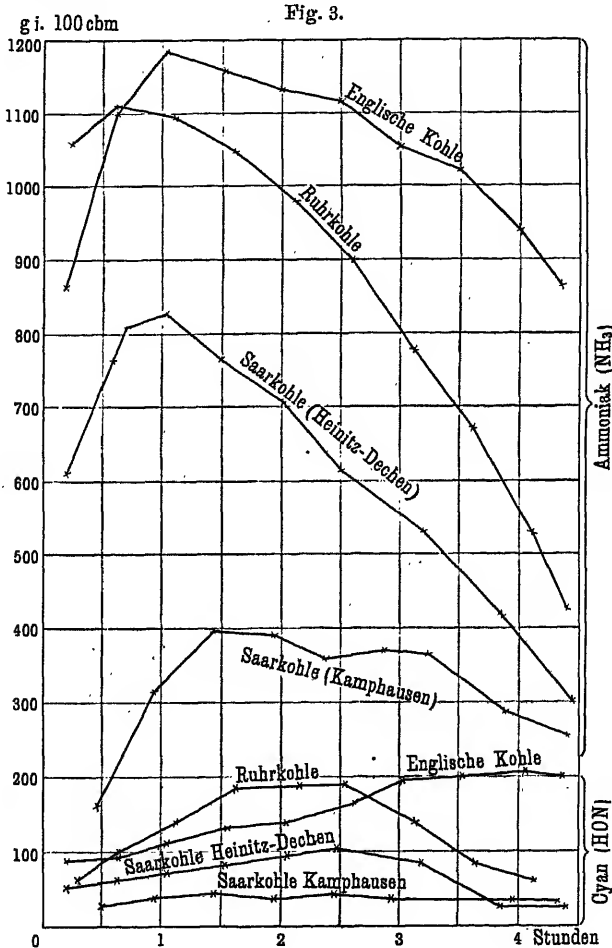
Aus den oben erwähnten Untersuchungen von Drehschmidt ergibt sich die Tatsache, daß vom Gesamtstickstoff der Steinkohle beim Entgasungsprozeß in Cyan übergangen:

Bei westfälischer Kohle	2,3 bis 4,2 Proz.
„ schlesischer „	1,6 „ 3,0 „
„ englischer „	1,7 „ 4,4 „

Während sich aus diesen Zahlen bestimmte Schlüsse über die Beziehungen zwischen dem Gesamtstickstoffgehalt der Kohle und der Bildung von Cyan nicht ziehen lassen, weist Bertelsmann¹⁾ in der Unterstellung, daß sich das Cyan aus Ammoniak und glühender Kohle gebildet habe, darauf hin, daß mit steigender Produktion an Ammoniakwasser die Cyanbildung zurückgeht, daß also jene Kohlen, die das meiste Gaswasser liefern, die geringste Cyanausbeute zeigen. Andererseits ergeben die Versuche mit der gleichen Kohle, daß mit steigender Verdünnung des Wasserdampfes und nutzbaren Stickstoffs mit Gas die Cyanbildung trotz geringer Temperaturdifferenzen steigt.

Diese Resultate stehen im Einklang mit Ergebnissen von Bergmann, welcher gefunden hatte, daß jene Kohlen die besten Cyanausbeuten aufzuweisen haben, die bei möglichst hoher Temperatur vergasen, neben viel Gas nur wenig Wasser liefern. Sie sind für die Gasindustrie, die sich ja ohnehin nur der gasreichsten Kohle und hoher Vergasungstemperaturen bedient, ohne größere Bedeutung, sind aber für die Kokereiindustrie von wesentlichem Einfluß. Die an und für sich älteren, durch große Backfähigkeit aus-

gezeichneten Kokskohlen liefern weniger Gas und müssen auf eine Korngröße von nicht über 10 mm gebracht werden, was der Cyanbildung an sich nur förderlich sein könnte. Von großem Nachteil ist dagegen der aus der unumgänglichen mechanischen Aufbereitung herrührende, durchschnittlich 15 Proz. betragende hohe Wassergehalt der zur Verkokung gelangenden Kohle,



der das Auftreten von erheblich größeren Mengen von Wasserdampf im Kokereigas zur Folge hat, während die Gaskohle mit durchschnittlich nur etwa 2 Proz. Wassergehalt zur Verarbeitung gelangt.

In der Tat konnte Bertelsmann¹⁾ nachweisen, daß der Wassergehalt des Kokereigas ungefähr 20 Proz. höher als der des rohen Leuchtgas ist. Da der Wasserdampf nach den Versuchen von Drehschmidt und Bergmann der größte Feind des Cyans ist, so muß die Cyanbildung beim Kokereibetrieb wesentlich geringer sein, als bei der Leuchtgasindustrie. Bertelsmann²⁾

erwähnt Versuche von Bueb, die dies in der Tat beweisen. Er selbst¹⁾ konnte zeigen, daß man bei Koksöfen nur mit einer Gewinnung von höchstens 0,45 kg Cyan auf 1000 kg Kohle rechnen kann.

Einen weiteren Nachteil der Koksöfen für die Cyangewinnung erblickt Bertelsmann in der Größe der Beschickung der Öfen und der Porosität der Kammern, die das Eintreten beträchtlicher Mengen von Rauchgasen in das Innere zulassen. Brenemann und Bergmann haben übereinstimmend die Schädlichkeit der Kohlensäure für die Cyanbildung nachgewiesen. Wenn nun auch an diesen bestehenden Nachteilen im Kokereibetrieb aus betriebstechnischen Gründen sich nicht allzuviel wird verbessern lassen, so übersteigt doch das Verarbeitungsquantum der Kokereiindustrie jenes der Leuchtgasindustrie so erheblich, daß die Erzeugung von Cyanverbindungen in der Nebenproduktkokerei immerhin größere Dimensionen annehmen könnte, wenn dieselbe einmal dazu übergehen sollte, diesen wertvollen Bestandteil des Koksöfengases als solchen zu gewinnen. Immerhin dürfte es fraglich erscheinen, ob es nicht aus Gründen der Einfachheit für diese Industrie vorteilhafter ist, den Stickstoff der Kohle, wie bisher, in einem einzigen Produkt, dem Ammoniak, zu konzentrieren.

Zu dem gleichen Gegenstande äußert sich O. Rau (a. a. O.) wie folgt: Das Cyan wird schon auf den Gasanstalten mit nur sehr geringem Nutzen gewonnen. Bei der Verkokung wird aber nur halb so viel Cyan wie bei der Gasfabrikation gewonnen; von 100 Tln. Stickstoff der Kohle finden sich im Leuchtgas 2 bis 4, im Koksöfengas nur 1 bis 2 Tle. in Form von Cyan. Die weniger weitgehende Entteerung erschwert beim Koksöfengas alle Reaktionen mit festen oder suspendierten Stoffen. Wenn daher schon bei der Gasfabrikation das Cyan kaum einen Nutzen läßt, so sind die Aussichten für seine Gewinnung auf Kokereien verschwindend gering und in der Tat hat trotz vieler Versuche die Gewinnung desselben in der Kokerei noch nicht Fuß gefaßt.

A. Scheidung des Cyans aus Kohlegasen.

In den Rohgasen der Leuchtgas- und Kokereiindustrie ist das Cyan in Form von Blausäure bzw. Cyanammonium vorhanden. Es wäre nach Bertelsmann²⁾ zu wünschen, daß man den Cyanwasserstoff durch Absorption mit Alkali in Form von Cyanid, der wertvollsten Cyanverbindung, gewinnen könnte. Der Weg ist jedoch nicht gangbar, einestheils wegen der großen Mengen von Kohlensäure, die vorher zu entfernen wären, und anderenteils wegen des geringen Cyangehalts des Rohgases von nur 200 bis 400 g in 100 cbm des rohen und nur 100 bis 200 g des gereinigten Gases, wobei nur verdünnte Lösungen zu erzielen wären, die sich beim Eindampfen völlig zersetzten.

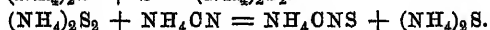
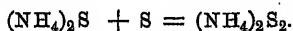
Die Scheidung des Cyans aus Kohlegasen wird aber ermöglicht durch die Eigenschaft des Cyanwasserstoffs mit Schwermetallen, insbesondere Eisen, bei Gegenwart starker Basen außerordentlich beständige Doppelverbindungen, Ferrocyanide einzugehen, sowie durch seine Fähigkeit, mit den Polysulphydraten der Alkalien und alkalischen Erden sich zu Schwefelcyanverbindungen, Rhodaniden zu vereinigen. Darauf beruhen die technischen Methoden zur Scheidung des Cyans aus Kohlegasen.

Es hängt von der Art des zur Anwendung gebrachten Reinigungsverfahrens ab, mit welcher Vollständigkeit und welchem Wert das Cyan gewonnen wird. Bei dem alten Verfahren der nassen und trockenen Gasreinigung wird ein großer Teil des Cyans bei der Scheidung des Teers zusammen mit einem Teil des Ammoniaks vom sogenannten Gaswasser aufgenommen, wobei etwa 30 bis 50 Proz. durch Rhodanbildung entwertet werden, und ein Teil bei der Destillation des Ammoniakwassers verloren geht, so daß der Cyangehalt des Gases hinterher nur noch 50 bis 70 Proz. vom ursprünglichen beträgt und die gesamte Cyanausbeute mit höchstens 40 bis 60 Proz. gerechnet werden kann. Die neueren Verfahren vermeiden die angeführten Verlustquellen und erzielen eine Ausbeute von etwa 95 Proz. des Gesamtcyans.

Scheidung des Cyans als Rhodanat.

Das Verfahren zur Auswaschung des Cyans aus Kohlegasen in Form von Schwefelcyan ist wenig wichtig, da Rhodansalze schon seit langer Zeit nur geringen Absatz finden. Es ist von englischen Gasfachmännern ausgebildet worden und wird nach Bertelsmann¹⁾ nur in England zuweilen angewandt, wo auch noch gewisse Mengen von Rhodanaten auf Alkalicyanide verarbeitet werden.

Es beruht auf der Umsetzung zwischen Ammoniumpolysulfid und Cyanwasserstoffsäure im Sinne der folgenden Gleichungen:



Statt der Ammoniumverbindung können auch die Polysulfide des Calciums oder Magnesiums verwendet werden. Die Absorption des Cyans soll bis zu 90 Proz. betragen, wird aber durch die Anwesenheit von größeren Mengen Kohlensäure im Gas stark beeinträchtigt, wenn nicht ein großer Überschuß von Polysulfid vorhanden ist. In der Regel benutzt man als Waschflüssigkeit eine wässrige Aufschwemmung von 100 g Schwefelpulver im Liter und beläßt dieselbe so lange im Wäscher, bis sie einen Gehalt von 200 g Rhodan ammonium aufweist.

Die British Cyanides Company Ltd. führt nach ihrem Am. Pat. 922 564 das Verfahren in der Weise aus, daß sie das teerfreie Gas zunächst in besonderen Wäschern mit Ammonium- oder Alkalipolysulfidlösung und darauf mit gewöhnlichem Gaswasser oder reinem Wasser mit suspendiertem Schwefel wäscht; dabei entsteht in der ersten Phase Rhodanid und Schwefelwasserstoff, während in der zweiten Ammoniumpolysulfid gebildet wird, das den Rest des Cyans absorbiert und dann wieder in den ersten Wäscher gelangt.

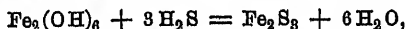
J. Tscherniac²⁾ will konzentrierte Rhodansalzlösungen direkt aus Leuchtgas auf die Weise erhalten, daß er das rohe, teerfreie, aber noch schwefelwasserstoffhaltige Gas mit einer wässrigen Aufschwemmung von Schwefel und einer zur Bindung desselben ausreichenden Menge von Kalk, oder, wenn andere Rhodanate gewonnen werden sollen, unter Zusatz der entsprechenden Salze, z. B. schwefelsaures Natron, wäscht. Die Menge des Kalkes beträgt etwa zwei Drittel mehr, als dem Verhältnis $2\text{S} : \text{CaO}$ entspricht. Das Gas wird mit dieser Flüssigkeit bis zum Verschwinden des freien oder Polysulfid-

schwefels gewaschen, was an dem Farbumschlag von graugrün zu graugelb deutlich erkennbar ist. Man kommt bei diesem Verfahren mit beträchtlich weniger Kalk aus und verhindert die Bildung von Rhodanammonium, weil dasselbe erst nach der Entfernung des Ammoniaks ausgeführt wird.

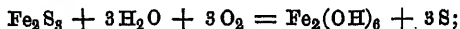
Scheidung des Cyans als Ferrocyanid.

Die auf die Fällung des Cyans als unlösliches Ferrocyanid hinauslaufenden Verfahren sind am weitesten verbreitet und fast allgemein üblich. Die Bindung des Cyans an Eisen in Gegenwart einer starken Base kann auf verschiedene Weise geschehen; das ältere, auch heute noch vielfach ausgeführte Verfahren der Reinigung des Gases beruht auf der Beseitigung der Verunreinigungen auf trockenem Wege, während die neueren Verfahren sich der Wäsche durch geeignete Flüssigkeiten bedienen.

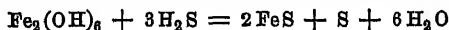
Nach dem alten Verfahren geschieht die Bindung des Cyanwasserstoffs gleichzeitig mit der Entfernung des Schwefelwasserstoffs in den sogenannten Trockenreinigern, welche infolge dieser doppelten Beanspruchung sehr große Dimensionen einnehmen. Diese durch Croll und Laming eingeführte sogenannte Eisenreinigung zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Leuchtgas beruht auf der Fähigkeit des Eisenoxydhydrats, sich mit Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung umzusetzen:



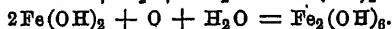
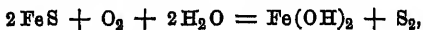
sowie der großen Neigung des Schwefeleisens, aus der Luft unter großer Wärmeentwicklung Sauerstoff aufzunehmen und den gesamten Schwefel wieder abzuscheiden:



oder bei Gegenwart von Ammoniak oder einer anderen Base:



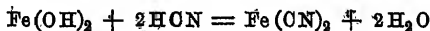
und



Die entweder aus Eisensalzen künstlich hergestellte oder aus natürlichen, hydratischen Eisenerzen (Raseneisenerz) gewonnene Masse wird nach dem Gebrauch durch Ausbreiten an der Luft oxydiert und regeneriert und kann dann ohne weiteres so lange wieder gebraucht werden, bis sich der Schwefel zu stark darin angereichert hat.

Die Anreicherung der ausgebrauchten Massen mit Schwefel ist von geringer, wirtschaftlicher Bedeutung; aber neben der erwähnten Hauptreaktion verlaufen bei diesem Prozeß noch andere Reaktionen, vor allem die Bindung des Cyans, wodurch eine mehr oder weniger große Ansammlung von Cyan- und Rhodanverbindungen bedingt und der Wert der Massen erheblich gesteigert wird.

Reines Eisenoxydhydrat, wie es in der Gasreinigungsmasse vorliegt, ist nun nicht imstande, den Cyanwasserstoff zu binden; erst nachdem durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffs bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammoniak ein Teil desselben zu Oxydulhydrat reduziert worden ist, tritt folgende Reaktion ein:



Es bildet sich das sehr unbeständige Eisencyanür (Berlinerweiß), das bei der Regenerierung der Masse in Berlinerblau übergeht:



Infolge der hohen Beständigkeit dieser Verbindung kann die Masse beliebig oft regeneriert und wieder verwendet werden und reichert sich dabei immer mehr mit Schwefel und Berlinerblau an, wobei ihr Wert beständig steigt. Nach Bertelsmann¹⁾ muß man annehmen, daß die Gegenwart von Ammoniak die Bindung des Cyanwasserstoffs begünstigt, wenn nicht gar einzig und allein ermöglicht.

Ein kleiner Teil des Cyanwasserstoffs tritt bei diesem Prozeß in der gebrauchten Masse an Schwefel gebunden als Rhodanammonium auf; die Rhodanbildung ist nach Drehschmidt sogar unvermeidlich, wenn bei der trockenen Reinigung des Gases mit gleichzeitiger Luftzufuhr gearbeitet wird. Man darf aus diesem Grunde die Temperatur bei der Wiederbelebung der Massen nicht zu hoch steigen lassen und sollte im Interesse des Blaugehaltes derselben die Gegenwart von Luft bei der Absorption möglichst vermeiden.

Über die Veränderung bzw. das Steigen des Schwefel- und Cyangehaltes in der Masse bei wiederholtem Gebrauch gibt die nachfolgende Tabelle (nach Bertelsmann) Auskunft, die sich auf eine natürliche Reinigermasse der Berliner Gaswerke bezieht:

	Dreimal gebraucht	Sechsmal gebraucht	Neunmal gebraucht	Elfmal gebraucht
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
S.	32,40	41,01	44,41	47,32
Fe ₂ O ₃	21,10	18,85	12,26	9,22
FeO	9,86	5,39	3,83	4,44
Ferrocyan.	7,88	9,29	12,39	13,37
NH ₃	0,46	0,40	0,57	0,59
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,86	2,12	2,30	2,48
NH ₄ ONS.	0,27	0,15	0,10	0,09
Sand und Ton.	8,10	4,63	3,77	3,55
Kalk, Alkali usw.	2,01	1,92	1,46	1,50
Schwefelsäure als Gips. . . .	0,82	0,84	0,83	0,80
Holz, Hydratwasser	19,18	18,90	18,78	17,19

Das vorstehend geschilderte, alte Verfahren zur trockenen Reinigung des Leuchtgases besitzt den unleugbaren Nachteil, daß wenigstens 25 Proz. des in den Gasmassen abgelagerten Cyans bei deren weiterer Verarbeitung verloren gehen.

Die neuen Verfahren zur Bindung des Cyans als Ferrocyanid beruhen sämtlich auf einem älteren Prozeß, den Ortlieb und Müller²⁾ zu Anfang der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts in der chemischen Fabrik Croix eingeführt hatten, wo ein handelsübliches Gemisch der drei Methylamine nach dem Verfahren von Würtz³⁾ durch Erhitzen der Dämpfe auf Rotglut fabrikmäßig auf Cyanide verarbeitet wurde. Die Zersetzungs-

gase wurden nach entsprechender Reinigung durch Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden geleitet und lieferten konzentrierte Lösungen der entsprechenden Cyanide. Wollte man die von den Cyaniden sich ableitenden Ferrocyanide gewinnen, so setzte man der Waschflüssigkeit vorher eine bestimmte Menge Eisenoxydulhydrat zu, das durch Fällen von Eisenchlorür mit Kalkmilch und Auswaschen des Niederschlages gewonnen wurde. Die filtrierte Lösung ergab direkt reine, kristallisierbare Laugen.

Für die Zwecke der Leuchtgasreinigung wurde die Reaktion unabhängig vom obigen Verfahren erst durch die Arbeiten Knublauchs, die in seinem D. R.-P. Nr. 41 930, 1886 zum Ausdruck kommen, nutzbar gemacht. Obgleich dieses Verfahren infolge der damals noch nicht sehr großen Nachfrage nach Cyaniden nicht zur Einführung gelangte, muß es doch als die Grundlage der modernen Cyanwäscherei betrachtet werden. Das Verfahren bestand darin, daß die cyanwasserstoffhaltigen Gase der trockenen Destillation mit einer Flüssigkeit (Wasser oder Salzlösung) in innige Berührung gebracht wurden, welche einerseits Ammoniak (Gaswasser), Alkalien oder alkalische Erden, ~~Magnesia, oder deren kohlensaure Salze~~, andererseits Eisen, Mangan, Zink, natürlich vorkommende Oxyde, Hydrate und Carbonate dieser Metalle in solchen Mengen enthielt, daß auf je 1 Mol. des in den Gasen enthaltenen Cyans annähernd 1 Mol. der genannten Basen oder deren Carbonaten und weniger als 1 Mol. der Metallverbindungen kamen.

In die Praxis eingeführt wurde das Verfahren erst durch Foulis im Jahre 1892 mit seinem Engl. Pat. 9474, betr. die Gewinnung von Cyaniden aus Leucht- oder Heizgas. Danach wird das vorher möglichst von Ammoniak befreite Gas mit einer Lösung von Soda oder Pottasche gewaschen, in welcher sich Eisencarbonat oder Eisenoxyd in Suspension befindet und die in folgender Weise hergestellt wird: 25 Liter Eisenchlorürlösung mit 150 g Eisen im Liter werden mit einer Lösung von 75 kg calcinierter 98grädiger Soda in 150 Liter Wasser versetzt. Vom niedergeschlagenen Eisencarbonat wird die entstandene Kochsalzlösung getrennt und der Niederschlag mit einer Lösung von 13,5 kg calcinierter Soda versetzt und das Ganze auf 200 Liter gebracht. An Stelle der 13,5 kg Soda können auch 17,5 kg Pottasche verwendet werden, wenn man Ferrocyankalium gewinnen will.

Die Wäsche vollzieht sich in einem vertikalen Skrubber mit zahlreichen gelochten Zwischenböden mit Rohreinsätzen und Glocken, ähnlich einer Rektifikationskolonne oder einem Lunge-Rohrmannschen Plattenturm, dem das durch ein Rührwerk in Suspension erhaltene Waschmittel kontinuierlich oder intermittierend zugeführt wird, so daß es mit dem zu reinigenden Gas im Gegenstrom zusammentritt. Statt des Skrubbers kann auch einer der bekannten Wäscher mit mechanischem Betrieb verwendet werden. Die Ferrocyanlösung wird schließlich von mechanisch beigemischten Teerbestandteilen befreit und liefert beim Eindampfen direkt verkäufliches Blutlaugensalz.

Ch. Hunt¹⁾ hat dieses Verfahren besprochen. Danach erhält man eine Lösung von Ferrocyanatrium, die eine Kristallisation von 75 Proz. ergibt. Die Ausbeute schwankt bedeutend und es zeigt sich, daß Cyan hauptsächlich bei hoher Entgasungstemperatur gebildet wird. Bei 800 bis 900° wurden nur 8 g kristallisiertes Ferrocyanatrium pro Kubikmeter Gas gebildet, während bei 950°

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 1897, S. 18.

und darüber 56 bis 95 g erhalten wurden. Hunt hält diese Methode der Cyan-gewinnung für billiger als die damals bestehenden synthetischen Verfahren.

Im direkten Gegensatz zu dem Verfahren von Foulis, bei dem das gesamte Ammoniak vor der Scheidung des Cyans aus dem Gas entfernt wird, steht das Verfahren von J. Bueb¹⁾, das sich im Besitz der Deutschen Continental-Gas-Gesellschaft in Dessau befindet und für die Praxis von größter Bedeutung geworden ist. Bei diesem Verfahren wird gerade das gesamte im Gas enthaltene Ammoniak zur Abscheidung des Cyans mitbenutzt und auch der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases zum gleichen Zweck herangezogen. Zum Waschen des ammoniak- und schwefelwasserstoffhaltigen Gases benutzt man eine Eisenvitriollösung von solcher Stärke, daß ihr Wassergehalt zur Lösung des im Gase vorhandenen Ammoniaks nicht hinreicht und die anwesende Menge von Eisen im Verhältnis zum Ammoniak sehr groß ist, und erreicht dadurch, daß fast die gesamte Menge des Cyanwasserstoffs als unlösliches Ferrocyanammoniumsals niedergeschlagen wird. Die Stärke der Eisenvitriollösung beträgt zweckmäßig 280 g im Liter und sie muß lange Zeit der Einwirkung des Gases ausgesetzt werden, wobei folgende Reaktionen stattfinden:

1. $\text{FeSO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
2. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{FeS} + 2\text{NH}_3 + 2\text{HCN} = \text{Fe}(\text{CN})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$;
4. $2\text{FeS} + 6\text{NH}_3 + 6\text{HCN} = (\text{NH}_4)_2\text{Fe} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6 + 2(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Die nach den beiden letzten Gleichungen entstehenden Cyanverbindungen scheiden sich, als in Wasser unlöslich, als Schlamm aus der Reaktionsflüssigkeit ab, gehen aber bei längerer Dauer der Einwirkung von Cyanwasserstoff nach folgenden Gleichungen in lösliche Verbindungen über:

5. $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{NH}_3 + 4\text{HCN} = (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$;
6. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6 + 6\text{NH}_3 + 6\text{HCN} = 2(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

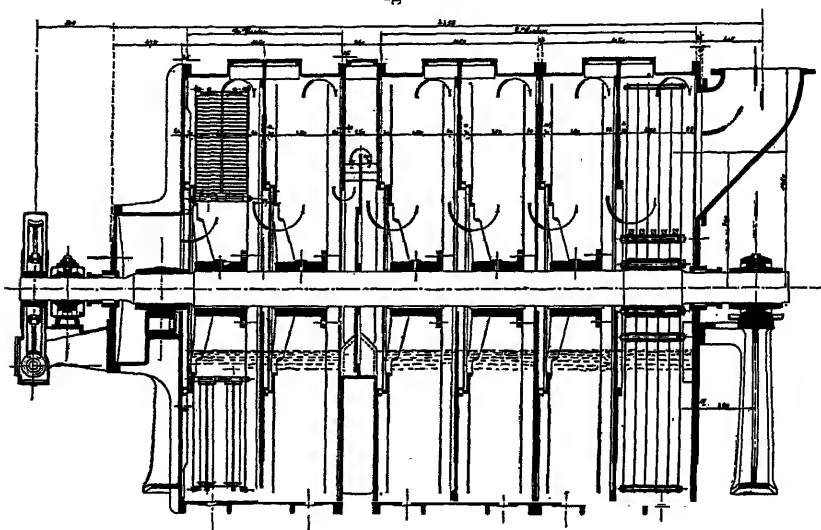
In der Praxis der Gasfabriken erhält man nach Buebs Verfahren einen dunkelbraunen bis schwarzen sogenannten „Cyanschlam“ vom durchschnittlichen spez. Gew. 1,13, mit einem 18 bis 20, bzw. 12,2 bis 13,5 Proz. Ferrocyankalium bzw. Berlinerblau entsprechenden Cyangehalt, der nach Walther Feld ein Drittel und mehr des Cyans in löslicher Form, den Rest nach den Untersuchungen von Hand und Ost und Kirsten als unlösliche Verbindung $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ enthält. Ein Teil des Ammoniaks ist als Sulfat in Mengen von 6,7 Proz. vorhanden. Besonders reine Schlämme sind von hellerer Farbe und laufen an der Luft oberflächlich blau an. Würde das gesamte Cyan des Gases bei der Wäsche in das unlösliche Ammoniumferrocyanid übergehen, das für den Schlamm charakteristisch ist, so müßte derselbe einen Cyangehalt von etwa 20 Proz. Berlinerblau aufweisen. Die Ausnutzung ist jedoch nie so vollständig und man kann nach Hands zahlreichen Untersuchungen nur mit einem Gehalt von maximal 15 Proz. Blau und 8 Proz. Ammoniak rechnen.

Bei der schlammartigen Beschaffenheit der Waschlöslichkeit müssen die Vorrichtungen zur Bindung des Cyanwasserstoffs nach vorstehendem Verfahren von besonderer Konstruktion sein. Bueb hat für die Ausführung seines Verfahrens einen Wäscher angegeben, der von großer Wirksamkeit ist und durch Fig. 4 nach Bauart der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Aktiengesellschaft dargestellt wird.

¹⁾ D. R.-P. Nr. 117750.

Durch die Mitte des gußeisernen Waschgefäßes geht eine beiderseitig wohl eingedichtete Welle, die durch ein Schneckenrad in langsame Bewegung versetzt wird. Der Wäscher besteht aus einer Anzahl von Kammern, und durch an der Welle in jeder Kammer angebrachte Kreisscheibenpaare aus starkem Blech wird der Gasstrom gezwungen, der Pfeilrichtung folgend abwechselnd auf- und abzustei-gen und in die nächste Kammer überzutreten. Zwischen den Scheibenpaaren sind Pakete aus Holzstäben angebracht, die der Flüssigkeit eine große Oberfläche geben. Der Wäscher ist bis zu ein Drittel mit Waschflüssigkeit gefüllt, die durch von der Welle angetriebene Pumpen von Kammer zu Kammer geschafft wird, wobei man die letzte entleert, wenn

Fig. 4.



die erste mit frischer Beschickung versehen worden ist. Aus der letzten Kammer fließt der Cyanschlam in einen Sammelbehälter zur weiteren Verarbeitung.

Der Betrieb des Cyanwäschers wird durch Bestimmung des Cyangehaltes im rohen und gewaschenen Gas, sowie im Schlamm der dem Gaseintritt am nächsten liegenden Kammer kontrolliert. Keppeler gibt folgende Übersicht betreffend einen Cyanwäscher mit vier Kammern:

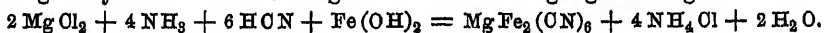
Nummer der Probe	Gasdurchgang in Kubikmeter	Blaugehalt in Prozenten in Kammer				Blauaufnahme	
		I	II	III	IV	Im ganzen kg	In Gramm für 1 cbm
1		13,88	11,06	8,32	0,47		
2	21,500	14,10	11,34	2,35	0,18	39,36	1,8
3	17,150	13,69	9,27	2,21	0,04	29,70	2,0
4	18,000	13,97	12,45	4,15	0,08	57,39	3,2
5	17,850	12,86	10,51	0,55	0,06	21,90	1,2
6	17,850	13,42	10,51	0,78	0,08	40,95	2,3
Mittel . . .		13,65	10,86	2,22	0,15		2,3

Er empfiehlt das Umpumpen der Kammerinhalte, sobald der Cyanschlam in Kammer I einen Blaugehalt von etwa 14 Proz. aufweist.

Das vorerwähnte Verfahren von Foulis weist einige Mängel auf. Bei der Herstellung und dem Auswaschen des Eisenoxydulcarbonats kann die Luft nicht völlig ausgeschlossen werden und es tritt daher eine mehr oder weniger große Oxydation und infolge derselben die Bildung gewisser Mengen unlöslicher Ferrocyanverbindungen ein, die in der Waschflüssigkeit als Schlamm auftreten. Die Herstellung des Eisenoxydulcarbonats aus Eisenvitriol und Sodalösung kann aber nicht im Wäscher selbst geschehen, weil sonst das Ferrocyanalz natronhaltig, also nicht einheitlich wird.

Aus diesem Grunde ersetzt Walther Feld das Alkalicarbonat durch Kalk, den er in Form von Kalkmilch dem Wäscher zuführt, also erst in diesem mit der Eisenlösung mischt. Das Verfahren vollzieht sich in gleichem Sinne wie der Prozeß von Foulis, und die Waschflüssigkeit enthält das gesamte Ferrocyankalium in Lösung. Der Prozeß verläuft fast quantitativ, so daß Feld 98,8 Proz. des Gesamtcyans in löslicher Form gewinnen konnte.

Die späteren Verfahren von Walther Feld, D. R.-P. Nr. 151802, 1902 und 162419, 1904, bezwecken die Gewinnung des Gesamtcyans in einheitlicher Form und die Umgehung der Bildung von Rhodanverbindungen in der Weise, daß er die cyanwasserstoffhaltigen Gase mit Eisenverbindungen enthaltenden Lösungen wäscht, deren Basen als Oxyde, Hydroxyde, Sulfide oder Carbonate Ammoniak aus seinen Salzen auszutreiben vermögen, wobei auf 1 Atom Eisen mindestens 4 Mol. eines Salzes eines einwertigen oder 2 Mol. eines Salzes eines zweiwertigen Metalls zur Verwendung kommen. Geeignet hierzu sind die Salze der Alkalien, alkalischen Erden, der Magnesia und des Manganoxyduls. Für Chlormagnesium ist der Vorgang wie folgt:



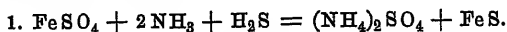
Nach einem neueren Verfahren zur Gewinnung von unlöslichen Cyanverbindungen aus Gasen und Dämpfen der trockenen Destillation, D. R.-P. Nr. 244287, läßt Feld die Gase und Dämpfe auf gelöste oder suspendierte Eisenverbindungen einwirken und behandelt den auf diese Weise erhaltenen Schlamm hinterher mit schwefliger Säure. Wird z. B. Rohgas mit einer 15proz. Lösung von Eisenvitriol so lange gewaschen, als die Cyanabsorption noch gut verläuft, so enthält die Waschflüssigkeit Ammonsulfat, gelöste und ungelöste Eisencyanverbindungen, ungelöstes Eisencyanür und Schwefeleisen neben Ferrohydrat oder -carbonat. Unter dem Einfluß der schwefligen Säure beliebiger Konzentration wird aus den Doppelcyaniden das Ammoniak nahezu vollständig abgespalten und alle Eisencyanverbindungen werden in unlöslicher Form als Berlinerblau gefällt und können durch Filtration der Lösung in reinem Zustand gewonnen werden.

Das Verfahren bildet einen wesentlichen Bestandteil des Feldschen Gasreinigungsprozesses im Zusammenhang mit der heißen Teerauswaschung und darauffolgender Scheidung des Cyanwasserstoffs, Ammoniaks und Schwefelwasserstoffs bei Temperaturen, die dem Taupunkt des Gases für Wasser nahe liegen und soll einerseits die Bildung von verdünnten Ammoniakwässern und andererseits die verlustbringende Umwandlung von Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff in Rhodanverbindungen verhindern.

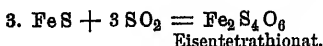
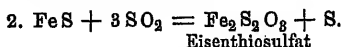
Feld hat eine große Anzahl von Patenten über den Gegenstand entnommen, deren Endziel am besten in drei der neuesten, dem D. R.-P.

Nr. 244 487, Engl. Pat. 3061, 1909 und Belg. Pat. 184 598 zum Ausdruck kommt, die sämtlich die gemeinsame Auswaschung von Cyanwasserstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff betreffen unter gleichzeitiger Oxydation des letzteren zu Schwefelsäure, um auf diese Weise die Benutzung fremder Schwefelsäure für den Sulfatprozeß zu umgehen.

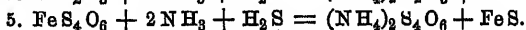
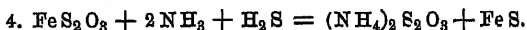
Die Einzelheiten des Verfahrens gehören nicht hierher. Das teerfreie Rohgas wird mit einer Eisenvitriollösung gewaschen, wobei sich zunächst folgende Reaktion abspielt:



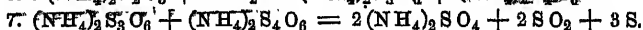
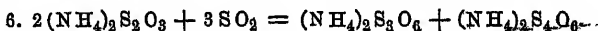
Der verdünnte Schlamm wird darauf mit schwefliger Säure aus wiedergewonnenem Schwefel behandelt:



Die Salze wirken in gleicher Weise wie Eisensulfat auf Ammoniak und Schwefelwasserstoff:



Beim Erwärmen der Lauge unter Durchleiten von verdünnter schwefliger Säure gehen die Thiosulfate zuerst in Polythionate und diese in Sulfat über:



Bei dem in sich geschlossenen Verfahren kehrt die entweichende schweflige Säure wieder in den Prozeß zurück, während der abgeschiedene Schwefel filtriert, getrocknet und zur Herstellung von schwefliger Säure oder für andere Zwecke benutzt wird.

Die uns hier interessierende Gewinnung des Cyans wird gleichzeitig mit der Fällung des Eisens aus der Sulfatlauge vorgenommen und es ist dazu ein besonderer Wäscher nicht erforderlich. Durch die Einwirkung des im Gase enthaltenen Ammoniaks und Cyanwasserstoffs auf das ausgefällte Schwefeleisen entsteht zum Teil lösliches, zum Teil unlösliches Eisenammoniumcyanid. Ersteres wird durch vorsichtigen Zusatz von frisch von der Filterpresse kommender eisenhaltiger Ammoniumsulfatlösung ausgefällt. Der Niederschlag besteht aus einem Gemisch von Schwefeleisen mit unlöslichem Eisenammoniumcyanür und Eisencyanür. Er wird von der Ammoniumsulfatlösung durch Dekantation oder Filtration getrennt und die Lösung, wie oben beschrieben, zu Ammoniumsulfat verkocht. Der Schlamm wird mit verdünnter schwefliger Säure behandelt, wodurch alles Ammoniak und Schwefeleisen in Lösung geht, während nur reines Eisencyanür, mit wenig Schwefel gemischt, als ungelöster Rückstand bleibt. Letzterer wird abfiltriert und die Eisenammoniumthionatlauge wieder in den Ammoniak-Schwefelwaschprozeß zurückgeführt. Die Cyangewinnung reiht sich logisch in das ganze Verfahren ein, ohne eine besondere Apparatur zu erfordern, mit Ausnahme der Cyanfilterpresse und einer dazu gehörigen Pumpe. Das zur Cyanwasserstoffbindung benutzte Eisen ersetzt man durch frisch zugeführtes Eisensulfat.

An dieser Stelle wäre noch eines Verfahrens von P. von der Forst¹⁾ zu erwähnen, der in üblicher Weise mit einer Waschlösung arbeitet, die neben Ammoniak oder den Hydroxyden der Alkalien und alkalischen Erden metallisches Kupfer oder Kupferverbindungen enthält, und die Absorption von Cyan, Cyanwasserstoff und Schwefelcyanverbindungen in gleicher Weise wie Eisenverbindungen bewirkt.

Es wäre gewiß von Interesse, hier zahlenmäßiges Material über die Produktion cyanhaltiger Massen bei der Leuchtgasindustrie, der zurzeit einzigen Quelle für die Gewinnung des Cyans aus der Kohledestillation, bringen zu können. Leider versagen die statistischen Angaben in dieser Richtung. In einem Artikel über den Umsatz der englischen Gasindustrie im Jahre 1909 von B. Davidson²⁾ finden wir folgende Zahlen:

Gesamtjahresdurchsatz an Steinkohle	16 000 000 t
Wert	200 000 000 <i>M</i>
Produktion an Ammoniak als Sulfat	185 000 t
Wert	36 000 000 <i>M</i>
Produktion an Cyan als Ferrocyankalium	3 000 t
Wert	1 800 000 <i>M</i>

Für die deutsche Gasindustrie fehlt bis jetzt im Gegensatz zur Kokerei eine amtliche Produktionsstatistik. Nach einem Bericht des Rhein-Westf. Kohlensyndikats vom Mai 1913³⁾ stellte sich die Produktion bzw. der Absatz der Wirtschaftlichen Vereinigung Deutscher Gaswerke, der heute 474 deutsche Gasanstalten angehören, an ausgebrauchter Gasreinigungsmasse und Cyanschlämme für die Jahre 1906 bis 1913 wie folgt:

Jahr	Absatz t	Gesamtwert <i>M</i>	Wert pro Tonne <i>M</i>
1906/07	598	10 482	17,59
1907/08	2 704	51 740	19,13
1908/09	3 229	71 108	22,02
1909/10	3 577	55 404	15,49
1910/11	5 676	59 140	10,42
1911/12	5 091	68 467	18,45
1912/13	10 356	194 954	18,83

Da heute im Deutschen Reich weit über 1000 Gasanstalten existieren, wird man diese Zahlen annähernd verdreifachen dürfen.

B. Verarbeitung der Gasreinigungsmasse und des Cyanschlamms auf Handelsprodukte.

Wie Bertelsmann⁴⁾ hervorhebt, werden diese Produkte nur in solchen Fällen in den Gaswerken selbst verarbeitet, wo diese gleichzeitig mit einer Ammoniakfabrik zur Verarbeitung des Ammoniakwassers verbunden sind. Im übrigen werden sie auf Grund ihres Gehaltes an Cyan und Ammoniak nach Maßgabe einer Skala, die den jeweiligen Marktpreisen dieser beiden Materialien

¹⁾ D. R.-P. Nr. 182 084, 1906. — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1909, S. 1283. —

³⁾ Glückauf 1913, S. 1070. — ⁴⁾ Lehrb. d. Leuchtgasind. 1. 525.

Rechnung trägt, an chemische Fabriken verkauft. Geringe Mengen von Cyan finden sich in Form von Rhodan- und Ferrocyanosalzen in den Abwässern der Ammoniakwasserdestillation, werden aber wohl nur selten und dann nur aus anderen, als ökonomischen Gründen daraus gewonnen.

Verarbeitung der gebrauchten Gasreinigungsmasse. Über diesen Zweig der Cyanindustrie liegt eine besondere Monographie von Franz Bössner: „Die Verwertung der ausgebrauchten Gasreinigungsmassen usw.“, Wien 1902, vor, auf die bezüglich vieler Einzelheiten verwiesen werden muß.

Infolge der verwickelten Zusammensetzung der gebrauchten Reiniger-masse ist ihre Verarbeitung auf rationelle Weise keine leichte Arbeit. Sie ist von schmutzig-grüner Farbe, in trockenem Zustande leicht zerreiblich und besitzt einen zugleich an Ammoniak, Teer und Schwefelverbindungen erinnernden Geruch. In trockenem Zustande der Luft ausgesetzt, zeigt sie pyrophorischen Charakter und hierauf beruht die Möglichkeit ihrer Regenerierung. Der größte Teil des Cyans findet sich darin als Berlinerblau und Rhodanammonium, während Cyanammonium und Ferrocyanammonium darin nur in untergeordneten Mengen vorkommen.

Ihr Gehalt an Berlinerblau und Rhodanammonium, in der trockenen Masse bestimmt, steigt bis 14 bzw. 10 Proz., wie nachstehende, von Leybold mit verschiedenen Massen vorgenommene Untersuchungen zeigen:

	Wasser Proz.	Schwefel Proz.	Berliner- blau Proz.	Rhodan- ammonium Proz.	Ammoniak Proz.
Alte Luxmasse	26,52	29,95	1,27	3,78	1,66
Daubermasse	24,72	27,82	2,70	3,06	2,82
„	29,84	29,58	4,86	7,19	1,01
Schröder u. Stadelmann	16,48	28,48	4,26	6,58	2,84
Mattonimasse	26,86	28,26	5,40	2,41	0,41
Raseneisenerz	26,00	25,04	10,82	2,24	0,88

Nach Schilling enthielten:

lufttrockene Daubermassen	5,89 Proz. Berlinerblau
„ Deckmassen	7,03 „
„ Mattonimassen	4,87 „
„ Luxmassen	7,29 „

Eine lohnende Verarbeitung der Masse ist nur möglich, wenn ihr Gehalt an Berlinerblau nicht unter 7 Proz. beträgt. Dabei soll sie möglichst teerfrei und nicht durch Überhitzen bei der Regenerierung von harter, klumpiger Beschaffenheit geworden sein, so daß sie nicht erst einer mechanischen Aufbereitung bedarf, sondern sich mit Leichtigkeit durch ein Sieb von 4 mm Maschenweite drücken läßt, um die für die Auslaugung erforderliche Korngröße zu besitzen. Von den Bestandteilen der Masse sind der Gewinnung zugänglich der Schwefel, das Berlinerblau, das Ammoniak und das Rhodan.

Die Verarbeitung der Masse ließe sich günstiger gestalten, wenn es möglich wäre, die großen Mengen von freiem Schwefel vorher durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel zu so billigem Preis und in solcher Form zu extrahieren, daß derselbe zu lohnenden Preisen verkäuflich wäre. Bei dem bisher angewandten Lösungsmittel, Schwefelkohlenstoff, ist dies nicht der Fall,

besonders infolge der großen Verluste durch die Leichtflüchtigkeit desselben und weil der resultierende Schwefel durch Teerprodukte stark verunreinigt und daher unansehnlich ist. Man hat daher alle die darauf hinauslaufenden, zum Teil sinnreichen und guten Vorschläge wieder aufgegeben und verkauft die erschöpften Rückstände in der Regel an Schwefelsäurefabriken. Mit Vorteil ließe sich hier vielleicht ein Verfahren der Rütgerswerke, Aktiengesellschaft, D. R.-P. Nr. 204 256 auf H. Köhler erteilt, verwerten, welches von der Verwendung von Naphtalin als Lösungsmittel ausgeht. Naphtalin ist das billigste aller Lösungsmittel, kann in festem Zustand transportiert und gelagert werden, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht feuergefährlich, läßt Extraktionstemperaturen von 80 bis 220° und höher zu und kann durch Abblasen mit Dampf leicht und vollständig und in reinem Zustand wiedergewonnen werden. Den Nachteil der Mißfärbigkeit des Schwefels vermag es diesem allerdings nicht zu nehmen, was aber vielleicht durch Filtrieren der Lösung über Kohle oder Koks möglich wäre.

Ausgebrauchte Gasreinigungsmassen wurden nach A. W. Hofmanns Bericht über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 zuerst in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts von Lowes in Barking Creeks und später von den Firmen St. Gobain in Aubervilliers, Wagenmann und Seydel in Liesing und Kunheim & Co. in Berlin auf Schwefelsäure verarbeitet. In den siebziger Jahren, als infolge des Krieges zwischen Chile und Bolivia die Salpeterzufuhr stockte und das Ammonsulfat als Düngemittel erhöhte Bedeutung gewann, trat der Ammoniakgehalt der Massen bei ihrer Verarbeitung in den Vordergrund. Dabei machte man die Erfahrung, daß der Rhodangehalt des aus Gaswasser hergestellten Sulfats, der zuweilen sehr beträchtlich war, auf die Pflanzen giftig wirkte und war gezwungen, die Gasmassen unter Zusatz von Kalk zu destillieren, um das Rhodan an diesen zu binden und unschädlich zu machen.

Rhodansalze wurden damals auf synthetischem Wege hergestellt, standen im Preis gleich hoch wie die Ferrocyanverbindungen und fanden großen Verbrauch in der Färberei und im Zeugdruck, sowie als Ausgangsmaterial für Farbstoffe. Anfang der achtziger Jahre hatte daher das aus Gasmassen erzeugte Rhodankalium das auf synthetischem Wege hergestellte fast völlig verdrängt. Mit der Gewinnung von Ferrocyanverbindungen aus Gasmassen befaßten sich damals nur wenige Fabriken, da diese selbst aus den größten und besteingerichteten Fabriken nur einen Gehalt von 3,5 bis 4,5 Proz. Cyan als $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ aufwiesen. Das änderte sich mit der allgemeinen Einführung der trockenen Eisenreinigung durch Laming.

Das älteste und einfachste Verfahren zur Verarbeitung der Gasreinigungsmassen auf Rhodan- und Ferrocyanalze und das, wie gleich hier angeführt werden soll, in seinen Grundzügen noch heute ausgeübt wird, rührt von Gautier und Bouchard her. Es sind in der Folge eine große Zahl Verfahren vorgeschlagen worden, die alle auf dem gleichen Prinzip, einer Auslaugung in basischer oder saurer Lösung beruhen.

W. G. Valentin¹⁾ laugt die löslichen Salze mit Wasser aus und kocht den Rückstand unter Zusatz von kohlensaurem Kalk oder Magnesia (ge-

¹⁾ Engl. Pat. 3908, 1874.

brannten Dolomit). Die erzielten Lösungen von $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ oder $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ werden durch Fällen mit Eisensalzen auf Berlinerblau verarbeitet.

R. Vernon Harcourt¹⁾ behandelt die Massen mit Schwefelsäure, wobei Eisensulfat und Ammonsulfat in Lösung gehen und Berlinerblau, mit Schwefel gemengt, zurückbleibt, dem das Cyan durch Ammoniak entzogen und aus der Ferrocyanatlösung durch Eisen wieder gefällt wird.

G. Th. Gerlach²⁾ stülte die Massen mit Wasser aus und destillierte die Lauge mit Kalk auf Ammoniak. Der Rückstand wurde unter Zusatz von Kalk weiter gelangt und aus den erhaltenen Lösungen Berlinerblau gefällt. Der Endrückstand lieferte beim Abschlämmen 70 Proz. Schwefel, der durch überhitzten Wasserdampf destilliert wurde.

P. Spence³⁾ laugt gleichfalls die löslichen Ammoniakverbindungen mit Wasser aus, trocknet den Rückstand an der Luft, vermengt ihn mit der halben Menge gelöschten Kalkes und laugt aufs neue bei nicht über 70° aus. Die leicht angesäuerte Lauge läßt Berlinerblau fallen, während der Rückstand in den gleichen Behältern, unter Zusatz von Wasser aufgekocht, in Calciumpolysulfid übergeht, aus dessen Lösung durch Zusatz von Salzsäure reiner Schwefel ausgeschieden und das hinterbleibende Eisenoxyd aufs neue zur Reinigung von Leuchtgas verwendet wird.

Nach dem D. R.-P. Nr. 33936, 1884 von Hempel und Sternberg wird die Masse zunächst bei 60° mit Wasser ausgelaugt bis zum Verschwinden der Rhodan- und Schwefelsäurereaktion und darauf mit dem drei- bis fünffachen Volum der theoretischen Menge 10 Proz. Ammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Die Lösung von Rhodanammon wird auf Blutlaugensalz oder Berlinerblau weiter verarbeitet.

C. Wolfram⁴⁾ verarbeitet Gasreinigungsmasse und Gaswasser in einer Operation, indem er erstere mit verdünnten Säuren extrahiert und die saure Lösung mit Eisenoxyden neutralisiert. Die eisenhaltige Lauge wird mit dem Gaswasser neutralisiert. Die Säure entzieht der Masse Rhodanammonium und bildet mit dem Ferrocyan unlösliche Ferrocyanwasserstoffsäure und Berlinerblau neben Schwefel, der mit Schwefelkohlenstoff entfernt wird. Die Fällung mit Gaswasser enthält 30 Proz. Schwefel, der gleichfalls extrahiert wird neben Berlinerblau und basischem Eisensulfat und kann wieder zu weiterer Reinigung von Leuchtgas verwendet werden.

Donath und Ornstein⁵⁾ extrahieren die Masse zunächst mit verdünnter Säure zur Beseitigung des Eisenoxyds und entziehen dem eventuell getrockneten Rückstand das Berlinerblau mit konzentrierter Salzsäure, aus welcher Lösung es durch Zusatz von Wasser wieder gefällt wird. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung von Gintl⁶⁾ betreffend die Löslichkeit von Berlinerblau in Salzsäure und Fällbarkeit desselben aus der Lösung durch Wasseranziehung.

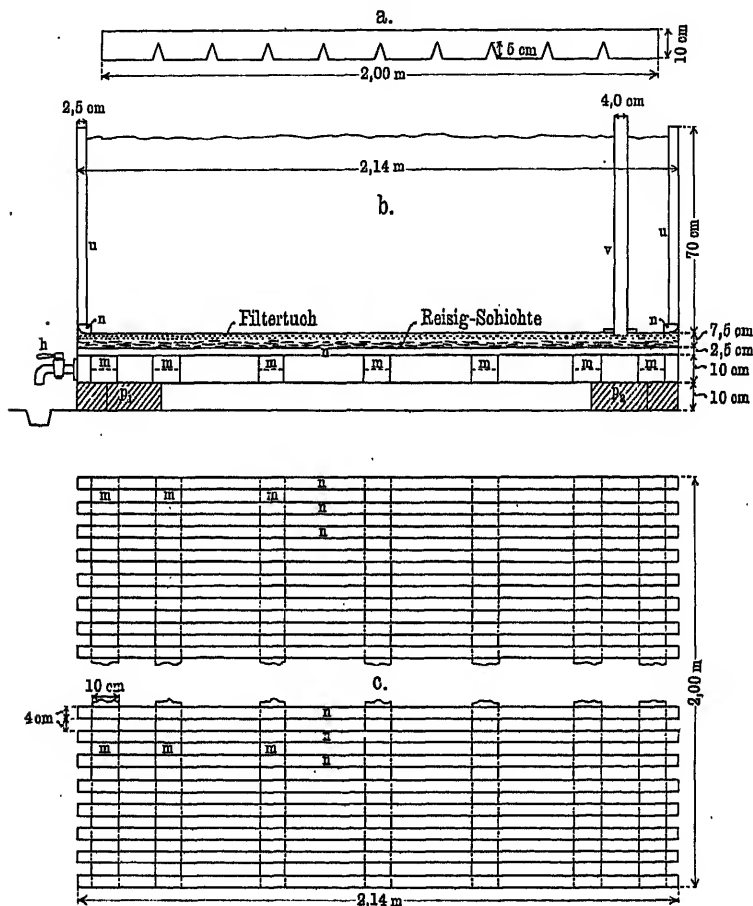
Das Verfahren von Kunheim und Zimmermann⁷⁾ basiert gleichfalls auf den Ideen von Gautier und Bouchard und ist wohl das einzige, nach dem Gasreinigungsmassen im großen verarbeitet werden. Es wird im Betrieb wie folgt ausgeführt, nachdem sich alle anderen der erwähnten Verfahren praktisch wohl kaum bewährt haben.

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 1875, S. 678. — ²⁾ D. R.-P. Nr. 229, 1877. — ³⁾ Eng. Pat. 4118, 1877. — ⁴⁾ D. R.-P. Nr. 40215, 1886. — ⁵⁾ D. R.-P. Nr. 110097.

⁶⁾ Ber. d. österr. Ges. z. Förderung d. chem. Ind. 1879, S. 16. — ⁷⁾ D. R.-P. Nr. 26884, 1883.

Das Auslaugen der löslichen Ammoniak- und Rhodansalze mit Wasser aus der Masse ist die erste Etappe in ihrer Verarbeitung. Es erfolgte früher bei hohen Preisen der Rhodansalze in Rührwerken unter Verwendung von Filterpressen, heute dagegen wohl ausnahmslos in eisernen oder hölzernen Filterkästen von etwa 2,15 m Breite, 2 m Länge und 0,9 m Tiefe, die je etwa

Fig. 5.



3000 kg Gasmasse bei einem Litergewicht derselben von 0,6 bis 1,1 kg aufzunehmen vermögen. Fig. 5 a, b und c zeigt den Durchschnitt und die Einzelheiten eines solchen Filterkastens.

Das Filter am Boden ruht auf unten ausgezählten Balken *m* (a) und besteht aus einem Lattengerüst *n* (c), das auf die Balken aufgenagelt, und einer dünnen Schicht Stroh oder Reisig, die mit einem Filtertuch aus Jute oder Baumwollgewebe niedergehalten wird (b). In dem Raum zwischen Lattengerüst und Boden mündet der Ablasshahn *h* sowie das Luftrohr *v*. Es werden stets sechs oder acht derartiger Kästen zu einer Batterie vereinigt und systematisch hintereinander ausgelaut. Natürlich würde es sich am meisten empfehlen, das Auslaugen nach dem Shankschen Prinzip in kontinuierlichem

Strom durch alle Filterkästen hintereinander durchzuführen und auf diese Weise nur eine einzige Lauge in verarbeitungswürdiger Stärke zu erhalten. Es hat sich aber gezeigt, daß man auf diese Weise nur schwache Laugen erhält, offenbar weil das Aufschließen der Massen und das Sättigen der Lauge zu lange Zeit braucht.

Man ist daher gezwungen, die Filterkästen hintereinander systematisch auszulaugen, indem man die Lösung auf den Kästen je 12 Stunden ziehen läßt, abzieht und mittels Pumpen vom vorhergehenden Kasten auf den folgenden schafft, bis sie den letzten Kasten in einer Stärke von 10 bis 14° Bé, die einem Ammoniakgehalt von 30 bis 40 g im Liter entspricht, verlassen hat. Sie wird auf ein Hochreservoir gefördert und fließt von diesem in bekannter Weise durch einen Ammoniakabtreibapparat, in welchem sie unter Zusatz von Kalkmilch vollständig vom freien und gebundenen Ammoniak befreit wird. Das Abwasser des Abtreibapparates läßt man in der Regel verloren gehen.

Das Abwasser der Ammoniakkolonnen enthält das gesamte Rhodan der Gasreinigungsmasse in Form von Rhodancalcium. Zur Gewinnung von Rhodansalzen, die meist nicht lohnend ist, wird es durch Versetzen mit Pottasche, Soda- oder Ammoniumcarbonatlösung umgesetzt und die Lösung durch Filtrieren vom kohlensauren Kalk befreit. Die klare Lösung wird darauf zur Kristallisation verdampft, was wegen der Zersetzbarkeit des Rhodanammoniums in der Wärme in diesem Fall schon vorher mit der Rhodancalciumlösung zu geschehen hat. In den meisten Fällen ist es jedoch vorteilhafter, die filtrierte Rhodancalciumlösung mit Kupfervitriol zu versetzen; vom ausgeschiedenen Gips zu trennen und aus dem Filtrat unter Einleiten von schwefliger Säure unlösliches Kupferrhodanür, Cu_2CNS_2 , zu fällen, das man dann mit Schwefelammonium, Schwefelkalium u. dgl. in das gewünschte Rhodanid überführt. Bei der Arbeit mit Kupferlösungen sind aus begreiflichen Gründen eiserne Gefäße zu vermeiden und ist die Arbeit in hölzernen oder verbleiten Apparaten auszuführen.

Über den Gehalt von Rhodancalciumlösungen bei 17°C gibt folgende Tabelle Aufschluß:

Vol.-Gew.	Grad Bé	Gramm $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ im Liter	Gramm CaO im Liter	Vol.-Gew.	Grad Bé	Gramm $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ im Liter	Gramm CaO im Liter
1,132	16,7	220	79,4	1,066	8,8	110	39,7
1,126	16,1	210	75,8	1,060	8,0	100	36,0
1,121	15,5	201,24	72,24	1,054	7,8	90	32,4
1,144	14,7	190	68,6	1,048	6,5	80	28,8
1,108	13,9	180	65,0	1,042	5,7	70	25,2
1,102	13,2	170	61,4	1,036	4,9	60	21,6
1,096	12,5	160	57,8	1,030	4,1	50	18,0
1,090	11,9	150	54,2	1,024	3,3	40	14,4
1,084	11,1	140	50,6	1,018	2,5	30	10,8
1,078	10,4	130	47,0	1,012	1,7	20	7,2
1,072	9,6	120	43,7	1,006	0,9	10	3,6

Zur Gewinnung der Ferrocyanalze aus der mit Wasser von den löslichen Bestandteilen befreiten Masse müssen die unlöslichen Ferrocyan-

verbindungen aufgeschlossen, d. h. in lösliche Salze übergeführt werden. Dies geschieht mit einer starken Base, in der Regel Ätzkalk, seltener Soda oder Ätznatron. Zur Ausführung des Prozesses würden sich am besten Rührwerke in Verbindung mit Filterpressen eignen, aber da die in Rührwerken aufgeschlossenen Massen erfahrungsgemäß sich schlecht filtrieren lassen, würde eine derartige Anlage zu umfangreich und kostspielig werden. Man zieht daher auch in diesem Fall die Anwendung von Filterkästen in der vorbeschriebenen Konstruktion und Anordnung vor.

Als Aufschlußmaterial verwendet man Kalk, den man am einfachsten in der erwünschten feinpulverigen Gestalt erhält, wenn man gebrannten Kalk mit Hilfe einer Brause mit nur so viel Wasser übergießt, daß er zu einem trockenen Pulver zerfällt, dessen Gehalt an CaO man mit rund 75 Proz. annehmen kann. Der Kalkzusatz wird nach Bössner so bemessen, daß er an Gewicht gleichkommt dem vorher analytisch ermittelten Gehalt der Masse an zu erwartendem $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Dies bedeutet einen genügenden Überschuß an Kalk, der erforderlich ist und andererseits nicht zu hoch sein darf, um die Bildung sulfidischer Laugen zu verhindern. Dabei ist ferner zu berücksichtigen, daß lockere, teerfreie Massen sich leichter aufschließen lassen als klumpige, oder bei der Regenerierung teilweise verbrannte.

Die Mischung des Kalkes mit der ausgesüßten, vorher durch Ausbreiten an der Luft bis zum Verlust der Knetbarkeit vorgetrockneten Masse geschieht durch Bestreuen derselben mit Kalkpulver und wiederholtes Umschaukeln in flacher Schicht bis zur innigen Mischung. Mechanisch betriebene Mischmaschinen dürften bei größeren Betrieben von Vorteil sein.

Die Beschickung und der Betrieb der Filterkästen geschieht in der gleichen Weise, wie bei der Auslaugung der löslichen Bestandteile. Wenn die Laugen hintereinander acht bis zehn Kästen, wovon die ersten als schon in der Auswaschung begriffen zu denken sind, passiert haben, zeigen sie eine Stärke von 12 bis 14° Bé mit einem Gehalt von 120 bis 140 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Folgende Tabelle von Bössner zeigt das Ansteigen der Konzentration:

Filter-Nr.	Erhalten			Abgelaufen mit			Differenz im Blaugehalt pro Liter
	Grad Bé	Grad C	Gramm Blaukali im Liter	Grad Bé	Grad C	Gramm Blaukali im Liter	
1		Wasser		5,9	15	54,7	54,7
2	5,9	15	54,7	8,3	19	76,7	22,0
3	6,6	15	55,5	8,6	21	89,8	34,3
4	8,6	21	89,8	10,0	21	99,6	8,9

Bei sorgfältiger Kontrolle des Laugereibetriebes erhält man sulfidfreie Laugen mit einem Ferrocyangehalt, der mindestens 100 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ im Liter entspricht, während etwa 0,8 bis 1,5 desselben im Rückstand verbleiben, gleichviel, welchen Gehalt an Blaukali die Masse vorher aufgewiesen hat.

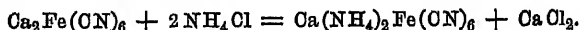
Die beim Aufschließen der Masse mit Kalk erhaltenen Laugen enthalten im wesentlichen Ferrocyancalcium, Rhodancalcium neben geringen Mengen von Kalk und Gips, teerigen und humusartigen Substanzen. In reinem Zustand können daraus Ferrocyanalze nur durch Fällung des Ferrocyan gewonnen werden, die entweder in Form von Berlinerblau oder schwerlöslichen Ferrocyan Doppelsalzen erfolgen kann.

Die Fällung als Berlinerblau, die in dem ursprünglichen Verfahren vorgesehen ist, bietet Schwierigkeiten wegen der alkalischen und sulfidischen Verunreinigungen der Laugen, die eine vorherige Entfernung erfordern, und wird kaum mehr ausgeführt, es sei denn, daß das Rohprodukt auf Cyanide verarbeitet werden soll.

Zur Fällung als schwerlösliche Doppelcyanide kommen das Ammoniumcalciumferrocyanid, $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, sowie das Kaliumcalciumferrocyanid, $\text{CaK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, in Betracht.

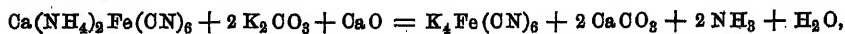
Die Fällung als Ammoniumdoppelsalz wird selten ausgeführt, weil die Weiterverarbeitung dieses Salzes umständlich ist. Als Ammoniaksalz verwendet man Salmiak, den man in der Lösung des Calciumferrocyanids dadurch erzeugt, daß man die Lösung beim Auslaugeprozeß genügend ammoniakalisch erhält, um durch Zusatz von Salzsäure zu der auszufällenden Lösung die entsprechende Menge Salmiak erzeugen zu können. Einzelheiten hierüber, die uns hier zu weit führen würden, gibt Bössner¹⁾.

Beim Erhitzen der angesäuerten Lösung mit Dampf auf etwa 80° beginnt bei 75° die Ausscheidung des schwerlöslichen Doppelsalzes nach folgender Gleichung:



Die Umsetzung erfolgt in einem Rührwerk, dessen Betrieb man einstellt, nachdem das schwere Kristallpulver sich völlig ausgeschieden hat. Es läßt sich leicht in Filterpressen und Filterkästen von der sauren Lösung befreien und bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein weißes Kristallpulver mit bläulichem Stich. Bei 25° lösen sich 3,75 g desselben in 1 Liter Wasser, doch kann die Löslichkeit durch einen Überschuß von 30 Proz. Salmiak auf 1,6 g herabgedrückt werden.

Die Aufarbeitung des Salzes auf Ferrocyankalium erfolgt durch Destillation mit Pottasche unter Zusatz von Kalk im Sinne der folgenden Gleichung:



wobei Laugen von 28° Bé erhalten werden, die man beim Eindampfen auf 30 bis 32° Bé (heiß) schon auf Handelsware kristallisieren lassen kann.

Die von Kunheim und Zimmermann vorgeschlagene Fällung als Kaliumdoppelsalz ist einfacher, weil sie die Abtreibung des Ammoniaks umgeht und wird wohl allgemein ausgeführt. Sie beruht auf folgender Reaktion:



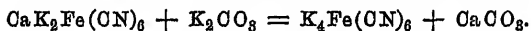
Das Kaliumcalciumdoppelsalz ist von lichtgelber Farbe und etwas löslicher in Wasser als das Ammoniumdoppelsalz: Ein Liter Wasser von 25° löst 6,36 g des Salzes. Es scheidet sich beim Füllen der Calciumsalzlösung als körniger, leicht filtrier- und auswaschbarer Niederschlag aus.

¹⁾ a. a. O., S. 65 ff.

Calciumsalzlösungen von mindestens 100 g im Liter lassen sich direkt mit Chlorkalium fällen, liefern aber meist ein durch teerige und humusartige Stoffe verunreinigtes Produkt. Besser erzeugt man schwächere Lösungen und dampft diese auf 25 bis 25° Bé (heiß) ein, wobei sich vorteilhafterweise diese Verunreinigungen abscheiden und leicht entfernt werden können.

Die klare, mindestens 80° heiße Lauge wird in einem kleinen Rührwerk mit gemahlenem Chlorkalium im Überschuß von etwa 5 Proz. verrührt, wobei die Temperatur nicht unter 80° sinken darf. Sofort beginnt die Ausscheidung des Doppelsalzes, die in kürzester Zeit beendet ist. Es kann im Gegensatz zum Ammoniakdoppelsalz in offenen Saugfiltern leicht von der Lauge befreit werden und ist nach dem Decken mit Wasser vollkommen rein. Sowohl die von der Ammoniak- als auch der Kaliumdoppelsalzfällung resultierenden Laugen enthalten geringe Mengen von Cyan, die man nicht verloren gibt, sondern durch Fällung mit Eisensalzen als Berlinerblau gewinnt, das man in den Laugeprozeß zurückwandern läßt.

Die Umsetzung des Salzes zu Blutlaugensalz geschieht durch Fällung mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium im Sinne der Gleichung:



Sie vollzieht sich in Rührwerken mit Dampfzufuhr bis zum Kochen, und hat den Vorteil, sofort kristallisierbare Laugen von 27° Bé zu liefern, da sowohl die Pottasche, als auch das Calciumdoppelsalz in fester Form verwendet werden. Von dem sich rasch abscheidenden Kalkniederschlag kann die Feinlauge leicht abgezogen und auf 30 bis 31° konzentriert werden. Der Kalkschlamm wird mehrfach bis zur Erschöpfung ausgeußt und die schwache Lauge bei der Doppelsalzersetzung weiter verwendet.

Zum Eindampfen der Feinlauge dient eine flache, eiserne Pfanne mit Dampfschlange und Ablasshahn in geringer Höhe über dem Boden, um die klare Lauge von dem sich noch ausscheidenden kohlensauren Kalk trennen zu können.

Die Kristallisation der Lauge wird auf verschiedene Weise durchgeführt. Handelt es sich darum, das Blutlaugensalz für gewisse Zwecke, z. B. die Verarbeitung auf Cyankalium, in feinkristallinischem, pulverförmigem Zustand zu erhalten, so wird die heiße Lauge in kleinen, maschinell betriebenen Rührwerken von hoher Geschwindigkeit zum Erstarren gebracht, wobei sich das Salz infolge gestörter Kristallisation als feinkristallinisches Pulver ausscheidet, das in einer Zentrifuge unter Decken mit Wasser trocken geschleudert wird.

Will man möglichst große, wohlausgebildete Kristalle erzielen, so erfolgt die Kristallisation in großen, gußeisernen Gefäßen von konischer Form mit einem oberen Durchmesser von etwa 1 m bei 1,3 m Höhe, die an einem ruhigen, vor jeder Erschütterung geschützten Platz aufgestellt werden müssen. Sie sind außerdem mit einem wirksamen Wärmeschutzmantel zu umgeben, um ein möglichst langsames Abkühlen der Lauge zu ermöglichen.

Nach der Beschickung mit Feinlauge werden, wie dies schon bei der Fabrikation von Blutlaugensalz aus tierischen Abfällen beschrieben worden ist, eine große Anzahl von Schnüren, an eisernen Stangen befestigt, eingehängt und jedes Gefäß mit einem Holzdeckel mit Isolierschicht gut abgeschlossen. Nach etwa 14 tägiger Ruhe ist die Kristallisation beendet und die Mutterlauge kann abgezogen und in die Feinlaugenpfanne zurückgebracht werden.

Man findet die Wände der Gefäße mit einer dicken Kristallkruste ausgekleidet und die Schnüre mit vorzüglich ausgebildeten, großen Kristallen, sogenannten Trauben, umgeben. Die Kristalle werden abgeschlagen, mit Wasser abgespült und in einer durch Dampf geheizten Trockenkammer bei mäßiger Wärme getrocknet. Sie kommen meist, in große Spannfässer von mehreren 100 kg verpackt, in den Handel.

In den Laugen häuft sich nach öfterer Mitverarbeitung von Mutterlaugen bisweilen Kaliumsulfat in solchen Mengen an, daß es sich zuerst an den Wänden der Kristallisiergefäße und später an den Schnüren in kristallisierter Form abscheidet. Man kann es zunächst auf mechanische Weise beseitigen, muß aber schließlich doch die Laugen aus der Fabrikation nehmen und durch Eindampfen und Auskristallisieren reinigen, wobei man zunächst Kristalle mit einem Gehalt von nur 70 bis 80 Proz. Blutlaugensalz erhält.

Für die Gewinnung von Ferrocyanatrium an Stelle von Ferrocyanalkalium nach diesem Verfahren im großen wird man, da es keine unlöslichen Natriumcalciumdoppelsalze gibt, die Ferrocyanalciumlaugen direkt mit Soda umsetzen und auf Kristallhaut eindampfen müssen, wobei das entstehende schwefelsaure Natron im Gegensatz zum schwefelsauren Kali in der Mutterlauge verbleibt.

• Die Verarbeitung der gebrauchten Gasreinigungsmassen auf Rhodansalze, Blutlaugensalz und Berlinerblau ist neuerdings von Dr. Friedrich¹⁾ ausführlich beschrieben worden und da dies Verfahren, wie der Autor sagt, in einigen großen Fabriken üblich ist, die nahezu das Monopol für die Herstellung von Berlinerblau haben, soll es auch hier mitgeteilt werden. Es weicht hinsichtlich der Apparatur und der Ausführung zum Teil von dem vorbeschriebenen Verfahren ab.

Der Auslaugung der Gasmassen geht eine Aufbereitung, bestehend in einer Zerkleinerung in Desintegratoren und Behandlung in Sichtmaschinen voraus. Die Auslaugung der löslichen Ammoniak- und Rhodansalze, sowie das Aufschließen der unlöslichen Ferrocyanverbindungen geschieht in der gleichen Apparatur; für eine tägliche Verarbeitung von etwa 3000 kg Masse ist ein Auslaugesystem von vier Rührwerken erforderlich, deren Gefäße aus Holzbottichen von etwa 1,8 bis 2 m Höhe, 2 m unterem und 1,6 m oberem Durchmesser mit Deckel und Abzugsrohr bestehen, während die Rührer aus Eisen hergestellt sind. Zur Aufnahme der Extraktionslaugen dient ein tiefer stehendes Reservoir von etwa 3 bis 4 cbm Inhalt, aus dem die Laugen mittels Pumpwerk nacheinander auf die Rührwerke befördert werden können.

Die Rührwerke werden zur Auslaugung der Rhodansalze usw. gleichzeitig mit je 1500 kg gemahlener Gasmasse beschickt, und das erste bis etwa $\frac{3}{4}$ seiner Höhe mit kaltem oder warmem Wasser, dem 1 Proz. Schwefelsäure von 60° Bé zugesetzt worden ist, gefüllt. Nach halbstündigem Rühren und Absetzen der Masse wird die Lauge in das Sammelgefäß abgezogen und gleichzeitig auf das zweite Rührwerk gepumpt, wo ihr gleichfalls 1 Proz. Schwefelsäure von 60° Bé zugesetzt wird. Der gleiche Vorgang vollzieht sich beim dritten und vierten Rührwerk. Das Auswaschen der Rückstände in den Rührwerken mit Wasser, wobei jeweils das Rührwerk 10 Minuten in Tätigkeit bleibt, vollzieht sich nach jedesmaligem Absetzen der Masse in

¹⁾ Farbe und Lack 1913, S. 226.

gleicher Weise, so daß jedes Rührwerk viermal mit Lauge bzw. Wasser arbeitet. Die aus dem letzten Rührwerk ablaufende, konzentrierte Lauge wird in einen Ammoniakabtreibapparat gebracht und unter Zusatz der erforderlichen Menge von Kalkmilch bis zu völliger Erschöpfung von Ammoniak verarbeitet. Aus 1000 Liter 4proz. Lauge sollen dabei 140 bis 145 kg Salmiakgeist von 0,910 spez. Gew. = 25 Proz. NH_3 erhalten werden.

Die erschöpfte Lauge aus dem Abtreibapparat enthält das gesamte Rhodan in Form von Rhodancalcium, wird mit genügenden Mengen von Pottasche versetzt, um alles Rhodancalcium in Rhodankalium überzuführen und darauf vermittelt einer Filterpresse von unlöslichem kohlensauren und schwefelsauren Kalk, sowie teerigen Verunreinigungen getrennt. 100 kg Rhodancalcium erfordern 95 bis 100 kg Pottasche von 98 Proz. Die klare Rhodankaliumlösung wird wie üblich unter Verwendung von Dampf auf 40° eingengt und in eisernen Gefäßen zur Kristallisation gebracht.

Zur Aufschließung der Ferrocyanverbindungen werden zu dem ausgelaugten Rückstand in den Rührwerken so viel Kalkmilch und Sodalösung gegeben, als erforderlich ist, um das gesamte Ferrocyan der Masse in das Natronsalz überzuführen und die in der Masse vorhandenen Sulfate zu fällen. Für je 1500 kg der Masse sind 100 bis 120 kg guter Ätzkalk und 80 bis 90 kg Rohsoda erforderlich, die in heißer Lösung, jede für sich unter gutem Rühren, zuerst die Kalkmilch und darauf die Sodalösung, zugesetzt werden.

Der Aufschleißprozeß vollzieht sich unter genau den gleichen Bedingungen und Innehaltung derselben Volumverhältnisse, wie der Auslaugeprozeß zur Entfernung der löslichen Salze. Der Inhalt des vierten Rührwerkes, Lauge und Schlamm, wird mittels Druckfaß in Filterpressen mit absoluter Auslaugung befördert, die erhaltene, siedewürdige Lauge auf 10 bis 15° Bé eingedampft und kann nun direkt zur Herstellung gewöhnlicherer Sorten von Berlinerblau verwendet werden. Für bessere Marken nimmt man eine vorherige Reinigung mit Chlorcalcium vor, die darin besteht, daß man die 10 bis 15 grädige Lauge mit so viel Chlorcalciumlösung versetzt, daß keine Fällung mehr eintritt. Dadurch werden die löslichen Sulfate und Carbonate gleichzeitig mit suspendierten teerigen Bestandteilen gefällt.

Für die Verarbeitung der so gereinigten Lösungen von Ferrocyanatrium auf Ferrocyankalium wird der Weg über das Berlinerblau bzw. Berlinerweiß angegeben. Die filtrierten Lösungen werden mit Salzsäure schwach angesäuert und mit so viel Eisenvitriollösung versetzt, daß in einer filtrierten Probe auf weiteren Zusatz keine Fällung mehr entsteht. Der in der Filterpresse gut ausgewaschene Niederschlag wird in einem eisernen Rührwerk unter Kochen mit genügenden Mengen von Kalilauge unter Einführung von direktem Dampf gekocht. Der ausgeschiedene Eisenhydratniederschlag wird in Filterpressen mit absoluter Auslaugung von der Blutlaugensalzlösung getrennt, letztere auf 30° Bé eingedampft und wie üblich zur Kristallisation gebracht.

Es entzieht sich unserer Kompetenz, zu sagen, ob das beschriebene Verfahren zur Verarbeitung von Gasreinigungsmassen allgemein oder nur für den Fall üblich ist, daß die erzielte Lauge direkt auf Berlinerblau verarbeitet werden soll.

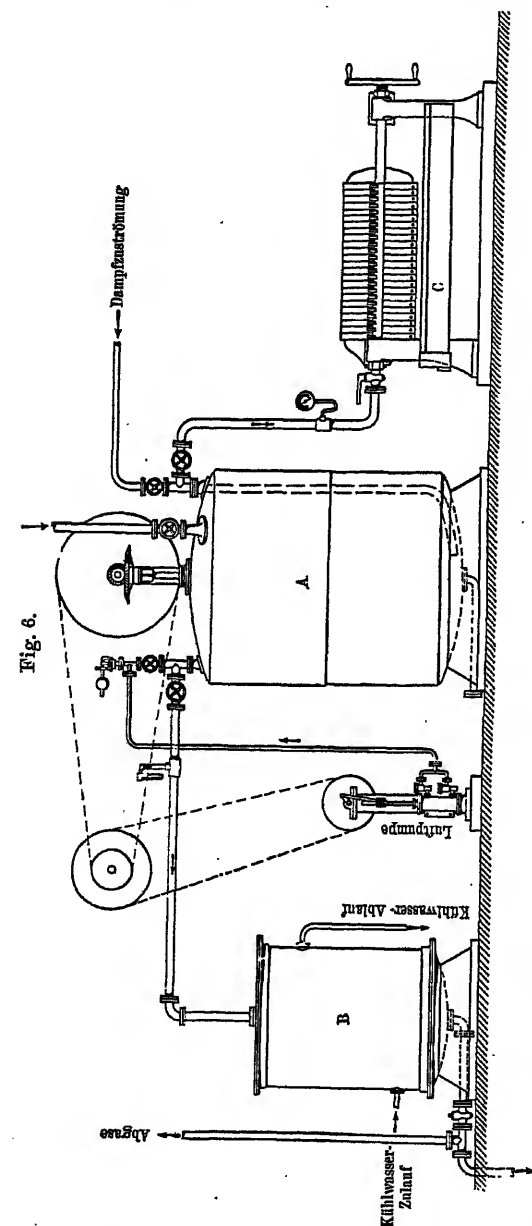
Die Umsetzung von Ferrocyanatrium in Ferrocyankalium bezweckt ein Verfahren von C. Petri¹⁾, das darin besteht, daß eine heiße Lösung

¹⁾ D. R.-P. Nr. 212698.

von Ferrocyanatrium in so viel Wasser, als nötig ist, um die Lösung mit weniger als zweimal der zur Umwandlung des vorhandenen Ferrocyanatriums theoretisch erforderlichen Menge Chlorkaliums zu sättigen, ohne daß ein Eindampfen derselben erforderlich wäre, auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt wird.

Um die Bildung der wertlosen Rhodanverbindungen beim Auslaugen der Gasreinigungsmassen zu verhindern und eine nahezu quantitative Ausbeute an Ferrocyaniden zu erzielen, will T. Bellowitsch¹⁾ die auf bekannte Weise von löslichen Salzen befreite Masse nach Zusatz von Wasser auf 70 bis 90° erwärmen und unter Rühren und Auflockern der Masse durch Luft mit Oxydationsmitteln behandeln. Als solche empfehlen sich ein Gemisch von Braunstein und Kalk, Weldon-schlamm oder andere Superoxyde; vorteilhaft ist ein Gemisch von 6 bis 14 kg Kalk und 4 bis 10 kg Braunstein auf 100 kg der Masse.

Verarbeitung des Cyanschlammes nach Bueb. Nach Bertelsmann²⁾ erfolgt die Verarbeitung dieses Rohprodukts in den Gasfabriken in der Regel nur insoweit, daß man das darin enthaltene Ammoniak gewinnt und das Cyan in eine unlösliche Form bringt, in der es sich als hochprozentige Ware billig verfrachten läßt. Man erreicht dies



durch Fällen der löslichen Cyanverbindungen mit Eisensalzen, Austreiben des flüchtigen Ammoniaks durch Kochen, Filtrieren und Verarbeitung des Filtrats

¹⁾ D. R.-P. Nr. 189 664, 1906. — ²⁾ Lehrb. d. Leuchtgasind. 1, 528.

auf Ammoniumsulfat. Der feste hochprozentige Schlamm wird an Cyanfabriken verkauft, die ihn auf Blutlaugensalz und andere Cyanprodukte verarbeiten.

Die Einrichtung zum Auskochen des Schlammes ist in Fig. 6 dargestellt. Sie besteht aus einem Dampfkocher *A* mit Rührwerk, dem Wasserkühler *B*, der Filterpresse *C*, einer Pumpe und einer hier nicht dargestellten Maische mit Rührwerk zum Vermischen des Schlammes mit der erforderlichen Menge von Eisenvitriollösung.

Der mit Eisenvitriollösung gut vermischte Schlamm wird in den Dampfkocher befördert und hierin so lange unter beständigem Rühren mit Dampf aufgekocht, bis das aus dem Kühler austretende Destillationswasser frei von Ammoniak ist. Darauf wird der Inhalt des Kochers mittels Druckluft durch die Filterpresse gedrückt, gut ausgeblasen, ausgewaschen und, wenn man dazu in der Lage ist, an der Luft oder mit künstlicher Wärme vorsichtig getrocknet.

Er stellt nach dieser Behandlung einen sehr wertvollen Rohstoff dar, der auch den Versand auf die weitesten Strecken verträgt. Er ist von schwärzlich blauer Farbe und trocknet an der Luft zu einem leicht zerreiblichen Körper aus. Sein Wert hängt ausschließlich von seinem Cyangehalt ab, der nach Hand in dem gewaschenen Kuchen 24,5 bis 27,1 Proz. Berlinerblau entspricht neben 4,96 bis 5,57 Proz. Ammoniak. Im getrockneten Kuchen steigen diese Gehalte auf 70,7 Proz. Blau und 11,5 Proz. Ammoniak.

Soll eine vollständige Verarbeitung des Cyanschlamms auf Blaukali oder Blaunatron erfolgen, so kann die vorbesprochene Verarbeitung auf Blaukuchen, um eine möglichst reine Salzlösung zu erhalten, nicht umgangen werden; nur das Trocknen der Blaukuchen fällt fort. Der Prozeß wird in einer für das Auskochen des Cyanschlamms ganz analogen Apparatur ausgeführt, und auch die Arbeitsführung ist genau die gleiche.

Die Blaukuchen werden, wie sie aus der Filterpresse kommen, in dem erwähnten Rührkessel mit der berechneten Menge starker Kali- (in der Regel Natron-)lauge und so viel Mutterlauge aus früheren Operationen eingemaischt, daß nach dem Abkochen des Ammoniaks und Filtrieren eine Ferrocyanidlösung von 25 bis 27° Bé erhalten wird, die direkt siedewürdig ist und beim Eindampfen auf 30 bis 31° Bé kristallisiert. Die Maische wird mittels Pumpen in den Kochkessel mit Rührwerk gefördert und darin so lange der Wirkung des Dampfes ausgesetzt, bis der Cyanschlamm vollkommen aufgeschlossen ist und das Destillatwasser kein Ammoniak mehr aufweist.

Der Inhalt des Kochers wird durch die Filterpresse gedrückt, die Filterkuchen mit Druckluft möglichst trocken geblasen, mit Wasser ausgestüßt; die Waschlauge wird zu einer neuen Maische verwendet. Das Kristallisieren der Lauge geschieht in gleicher Weise, wie dies schon mehrfach geschildert worden ist. Dabei ist zu bemerken, daß eine Anreicherung der Mutterlaugen mit unreinigenden Salzen weit weniger zu befürchten ist, als bei den bisher besprochenen Verfahren zur Gewinnung von Blutlaugensalz, weil man es hier mit einem Produkt von großer Reinheit, das bereits einen Blaugehalt von ungefähr 70 Proz. aufweist, zu tun hat. Die Verarbeitung des Cyanschlamms auf Ferrocyanalkalium gehört somit zu den einfachsten Operationen in der chemischen Industrie.

Verarbeitung der Cyanlaugen nach Foulis u. a. Erfolgt die Auswaschung des Cyanwasserstoffs aus Leuchtgas unter Verwendung alkalischer

Eisenhydratsuspensionen, z. B. pottaschehaltiger nach Foulis oder kalkhaltiger nach Walther Feld, so ändert sich die Beschaffenheit der Waschlaugen aus dem Grunde, weil hier die Bedingungen zur Entstehung unlöslicher Cyanverbindungen fehlen, man also nicht, wie bei dem Buebschen Verfahren, in der Hauptsache schlammartige Waschprodukte, sondern mehr laugenartige Lösungen erhält. Ein Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß deren Produkte nicht wie der Buebsche Cyanschlamme durch eine einfache Operation in ein hochwertiges, leicht verkäufliches und transportables Cyanprodukt übergeführt werden können, sondern am Ort der Erzeugung verarbeitet werden müssen, auch schon aus dem Grunde, weil man z. B. bei der Lauge nach Foulis der teuren Kalisalze verlustig gehen würde¹⁾.

Die Cyanlauge nach Foulis ist weit weniger schlammig als die nach Bueb und enthält in ihrem löslichen Anteil Ferrocyanalkium, kohlen-saures Ammoniak, Schwefelkalium und Schwefelammonium. Im unlöslichen Schlamm finden sich Schwefeleisen, Kaliumferrocyan-eisen und Ammoniumferrocyan-eisen, so daß er, wie der Buebsche Schlamm, wohl ebenfalls die Verbindung $2(\text{NH}_4) \cdot \text{CN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ enthält.

Die Verarbeitung der Lauge gestaltet sich ähnlich wie die des Buebschen Schlammes, doch wird ihm zunächst durch Destillation in einem Ammoniak-abtreibapparat ohne Kalkgefäß das freie Ammoniak entzogen. Man gewinnt dabei 95 Proz. des in ihm enthaltenen Ammoniaks als wässriges Destillat. Die den Abtreiber verlassende Lauge wird abgenutzt und liefert dabei einen Rückstand von Kalium- und Ammoniumferrocyan-eisen.

Die klare Lauge wird in Vakuumkochen auf 32° B_é zur Kristallisation eingedampft und auf bekannte Weise behandelt. Das erzielte Produkt enthält bei sorgfältiger Arbeit 99 Proz. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Die Mutterlauge enthält 3 Proz. Ferrocyanalkium und 8 Proz. Pottasche und wird zum Ansetzen neuer Waschflüssigkeit verwendet, muß aber jährlich einmal von angesammeltem Sulfat befreit werden.

Die Filterpreß- und Nutschkuchen enthalten nach Rutten²⁾ 37,67 Proz. Cyan und 8,5 Proz. Ammoniak. Sie werden in ähnlicher Weise wie der Buebsche Schlamm in einem eisernen Rührkessel mit Dampf-mantel mit starker Kalilauge aufgeschlossen, das Ammoniak gewonnen und die Lauge so lange zum Aufkochen neuer Mengen von Schlamm benutzt, bis sie auf Blutlaugensalz verarbeitet werden kann. Der Rückstand gelangt, mit der erforderlichen Menge von Pottasche versetzt, wieder in die Cyanwäscher.

Der Aufwand an Chemikalien für 1000 kg Blutlaugensalz stellt sich nach Bertelsmann wie folgt:

	Theoretisch kg	Praktisch	
		im Haag 1903 kg	in Amsterdam 1906 kg
Eisenvitriol	660	2000	690
Pottasche	346	670	360
Kalihydrat		450	

¹⁾ Vgl. Bertelsmann, Lehrb. d. Leuchtgasind. 1, 532. — ²⁾ Derselbe, a. a. O., S. 533.

Die Cyanlaugen nach dem Kalkverfahren enthalten begreiflicherweise alles Cyan in Form von löslichem Ferrocyanalcium und sind frei von Ammoniak. Ihre festen Anteile bestehen aus kohlensaurem Kalk, Gips, Schwefelcalcium und Schwefeleisen.

Ihre Verarbeitung läuft auf die Darstellung von Ferrocyankalium hinaus. Sie werden durch Filterpressen filtriert und eingeengt, wonach auf Zusatz von Chlorkalium auf bekannte Weise das schwerlösliche Doppelsalz $K_2Fe(CN)_6$ ausfällt. Die Ausführung des Verfahrens geschieht wie folgt:

Die filtrierte Lösung wird mit indirektem Dampf in eisernen Pfannen bis zu geeigneter Konzentration eingedampft, wobei Schwefelwasserstoff entweicht und sich freier Schwefel, kohlensaurer Kalk und Gips ausscheiden. Die filtrierte Lösung wird auf 80° erwärmt und ihr etwas mehr als die theoretische Menge Chlorkalium hinzugefügt; 100 Tle. CN erfordern 95 Tle. KCl, man wendet also zweckmäßig gleiche Teile an. Das sich sofort auscheidende Kaliumcalciumdoppelsalz wird abgenutscht und mit Wasser gewaschen, die Filterlaugen werden mit Eisenvitriol gefällt und der Niederschlag durch Kochen mit Pottasche auf Ferrocyankalium verarbeitet.

Das gut ausgewaschene Doppelsalz bringt man in einem Rührwerk mit Pottaschelösung (42 Tle. Pottasche auf 100 Tle. Doppelsalz) zusammen, erwärmt mit Dampf, bis aller kohlensaure Kalk sich abgeschieden hat. Die Lösung wird filtriert, in üblicher Weise im Vakuumkocher auf 30° Bé eingedampft und nach bekanntem Verfahren kristallisiert. Sie liefert direkt und ohne Umkristallisieren eine 99proz. Handelsware.

C. Verarbeitung des Ammoniakwassers auf Cyanprodukte.

Die Gewinnung des Cyans aus den Ammoniakwässern der Gasfabriken und Kokereien ist so gut wie gegenstandslos; gleichwohl sollen die hierauf bezüglichen Verfahren, als zur Sache gehörig, hier kurz erwähnt werden. Cyan findet sich in diesen Wässern in Form von Cyanammonium, Rhodan-ammonium und Ferrocyanammonium, aber in relativ so geringen Mengen, daß seine Gewinnung kaum lohnt. Nach dem 44. Bericht der englischen Fabrik-inspektoren stellt sich der Gehalt dieser Wässer im Verhältnis zu ihrem schon an und für sich nicht hohen Ammoniakgehalt, sowie die Verteilung des Cyans auf die genannten Verbindungen desselben wie folgt:

Herkunft des Wassers	Proz. Cyan auf NH_3	Cyan, Proz. des gesamten			
		Reaktionsprodukt			CNH
		Rhodanat	Ferrocyanat	Insgesamt	
Aus Koksöfen, frisch . .	3,4	12	3	15	85
„ „ gelagert	6,1	25	0	25	75
„ Gaswerken	8,9	68	7	75	25
„ Hochöfen	0,8	17	0	17	83
„ „	0,9	100	0	100	0

Das Vorkommen von Cyanammonium im Ammoniakwasser der Gasfabriken wird von O. Pfeiffer¹⁾ in Abrede gestellt; dagegen konnte Bertels-

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 1898, S. 69.

mann¹⁾ in sehr vielen Gaswässern Cyanammonium nachweisen. Bei Untersuchungen, die F. Weiser²⁾ an einer Reihe von Gaswässern aus Koksanstalten des Ostrauer Reviers anstellte, ergab es sich, daß sämtliche Gaswässer den größten Teil des Cyans in Form von Cyanammon und Rhodanammon neben verhältnismäßig geringen Mengen von Ferrocyanammon enthielten. Er konnte folgende Durchschnittswerte, auf 1 Liter Ammoniakwasser bezogen, feststellen:

Cyanwasserstoffsäure	0,125 g
Ferrocyanwasserstoffsäure	0,030 g
Rhodanwasserstoffsäure	0,225 g

Daß die von Pfeiffer untersuchten Gaswässer keinen Cyanwasserstoff enthielten, führt F. Weiser auf besondere Umstände zurück. Das Koks- ofengas enthält das Cyan bekanntlich fast ausschließlich in Form von Cyanammonium $\text{NH}_4 \cdot \text{CN}$. Die Bildung des Rhodans erfolgt erst später durch die Einwirkung des Schwefelammoniums unter Mitwirkung des Sauerstoffs. Bei hoher Temperatur des Waschwassers ist das Cyanammonium nicht beständig und wird vom Gas wieder mit fortgeführt; auch ist die Bildung von Ferrocyan bei eisenhaltigem Wasser begünstigt. Wenn daher die Ammoniakwäsche nach dem Prinzip der Zirkulation erfolgt, so daß stets das gleiche Wasser wieder verwendet wird, so entfällt diese Möglichkeit. Bei normalem Betrieb enthält das Gaswasser aber stets einen gewissen Teil des Cyans in Form von Cyanammonium. Da der Eisengehalt der in Kokereien verwendeten Wasch- wässer meist gering ist, enthalten die Ammoniakwässer derselben in den meisten Fällen Cyanammonium.

Eine Gewinnung des Cyans aus den Abwässern der Ammoniakfabriken ist, besonders in England, zuweilen zur Verhütung der Verunreinigung der Flußläufe und Gewässer geboten.

Großmann³⁾ hat sich ein dahin abzielendes Verfahren schützen lassen. Es besteht in der Umwandlung des gesamten Cyans im rohen Ammoniak- abwasser in Ferrocyanür vor der Verarbeitung durch Destillation mit einem solchen Überschuß an Schwefeleisen und Schwefelammonium, daß dabei in der Tat nur lösliches Ammoniumferrocyanür entsteht, während das nicht in Ferro- cyanür umgewandelte Schwefeleisen hinterbleibt. Das Verfahren beruht auf der von Carpenter und Linder gemachten Beobachtung, daß frisches, rohes Gaswasser das gesamte Cyan nur in Form von Blausäure bzw. Cyanammonium enthält und Rhodanür und Ferrocyanür erst durch sekundäre Reaktionen entstehen. Daher soll man das rohe Gaswasser in so frischem Zustand als nur irgend möglich dieser Behandlung unterwerfen und erst nach derselben im Kolonnenapparat abtreiben.

Das Abwasser der Kolonne enthält nach dieser Behandlung weit mehr Ferrocyanid als Rhodanid und kann nach dem Abklären durch Zusatz von Eisenchlorür oder -chlorid auf Berlinerblau verarbeitet werden, das man leicht durch Kochen mit Pottaschelösung in handelsfähiges Blutlaugensalz umwandeln kann. Die durchschnittliche Menge von Ferrocyanatnatrium, die man auf diese Weise aus der Tonne Kohle (2240 lbs) erzielen kann, beträgt für Koksöfen etwa 1,1 lbs, für Gaswerke etwa 1,6 lbs und der Aufwand an Chemikalien etwa 8 Pfg. für das lbs Ferrocyanatnatrium, woraus sich ein Gewinn von 22 Pfg. für die Tonne Kohle in Kokereien und von 32 Pfg. in Gaswerken errechnet.

¹⁾ Technol. d. Cyanverb., S. 173. — ²⁾ Chem.-Ztg. 1912, S. 1285. — ³⁾ Engl. Pat. 19 888, 1907.

3. Gewinnung von Cyanverbindungen aus den Destillationsprodukten der Melassenschlempe.

Die Zuckerrüben enthalten nicht unbeträchtliche Mengen von Betain, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CO}\cdot\text{OH}$,
 (Trimethylglykokoll), $(\text{CH}_3)_3\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{O} \end{array}$, Asparagin, $\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ und

andere stickstoffhaltige Verbindungen, die sich in den Endlaugen (Melasse) der Zuckerrübenfabrikation ansammeln und im Verein mit Pektin- und anderen Stoffen die Kristallisation der letzten Anteile des Zuckers verhindern.

Die Verwertung des Zuckers in der Melasse geschieht in der Regel auf den Rübenzuckerfabriken selbst; er wird entweder durch Osmose oder in Form der unlöslichen Calcium- und Strontiumsaccharate daraus abgeschieden, oder endlich durch Gärung in Alkohol übergeführt. Welcher dieser Verarbeitungsweisen die Melasse auch immer unterworfen worden ist, immer erhält man als Endlauge des Prozesses die sogenannte „Melassenschlempe“, in der sich die eben erwähnten stickstoffhaltigen Substanzen in erheblichen Mengen angereichert haben.

In der ersten Zeit verarbeitete man das lästige Nebenprodukt durch Verdampfung und Calcination in Flammöfen auf eine stark pottaschehaltige Kohle, die sogenannte „Schlempekohle“, die man entweder durch Auslaugen auf Pottasche verwertete oder infolge ihres hohen Kaligehalts als Düngemittel benutzte. C. Vincent¹⁾ lehrte ihre Verarbeitung durch trockene Destillation unter Gewinnung von technischem Trimethylamin, Ammoniak und Chlormethyl.

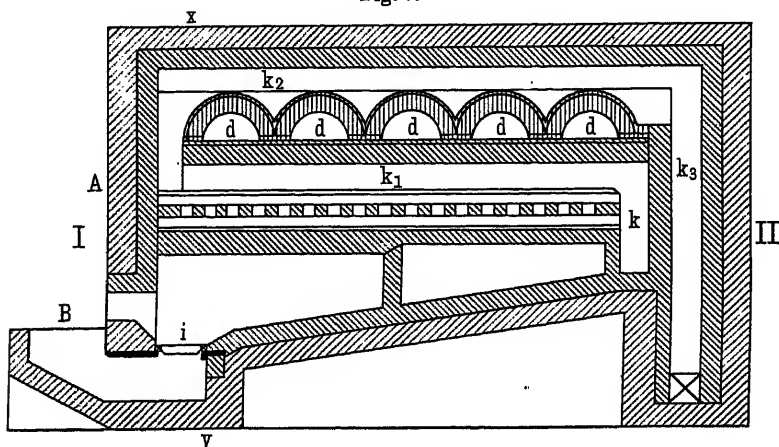
Schon vorher hatte Wurtz²⁾ gezeigt, daß Trimethylamin, bei Rotglut durch ein glühendes Porzellanrohr geleitet, in Cyanwasserstoff, Cyanammonium und ein leuchtkräftiges Gas zerfällt. Die Reaktion wurde von Ortlieb und Müller³⁾ aufgegriffen und auf das technische Trimethylamin aus Melassenschlempe angewendet. Der Prozeß wurde in der chemischen Fabrik Croix (Dép. du Nord) aufgenommen und dieser Gesellschaft unter D. R.-P. Nr. 9409 geschützt. E. Will (a. a. O.) gibt darüber einen historisch interessanten Bericht.

Danach bediente man sich zur Zersetzung der Methylamine einer auf Rotglut erhitzten Retorte, wie sie zur Herstellung von Leuchtgas verwendet werden. Das Trimethylamin wurde in Dampfform in die Retorten eingeblasen und zersetzte sich an den rotglühenden Wänden derselben unter Bildung der erwähnten Substanzen. Die Gase gelangten zunächst in einen faßartigen Kondensator zur Abscheidung von flüssigen Produkten und wurden aus diesem durch weite Rohrleitungen nach den Absorptionsgefäßen geführt, deren erste mit Schwefelsäure in solcher Verdünnung gefüllt waren, daß eine Verstopfung der Rohrleitungen durch sich ausscheidendes Ammoniumsulfat ausgeschlossen war. Das Gemisch von Cyanwasserstoff und brennbaren Gasen wurde darauf durch eine zweite Reihe von Absorptionsgefäßen geführt, in denen es mit Kalilauge, Natronlauge oder Kalkmilch zusammentraf. Hier wurde die Cyanwasserstoffsäure unter Bildung der einfachen Cyanide, Cyankalium, Cyannatrium, Cyancalcium absorbiert. Da aber für diese Produkte zu jener Zeit

¹⁾ Compt. rend. 1877, 21. Mai und 8. Oktober. — ²⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 30, 454. — ³⁾ Vgl. E. Will, Bull. Soc. Chim. 1884, 41, 449.

noch keine größere Nachfrage bestand, verarbeitete man die Lauge auf Blutlaugensalz, indem man der alkalischen Absorptionsflüssigkeit von vornherein eine bestimmte Menge Eisenoxydulhydrat zufügte. Die Auflösung des Eisenhydrats vollzog sich in den Absorptionsgefäßen glatt unter Bildung von

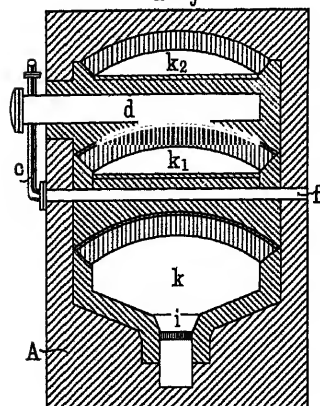
Fig. 7.



Ferrocyanid. Eine einfache Filtration genügte, um aus der Lösung glatt und ohne vorheriges Eindampfen eine Kristallisation von Blutlaugensalz zu erzielen, die man nach dem alten Verfahren erst nach dreimaligem Umkristallisieren erhielt. Das Verfahren nutzte den gesamten Stickstoff des Trimethylamins fast quantitativ aus.

Fig. 8.

x—y



Das Verfahren nutzte den gesamten Stickstoff des Trimethylamins fast quantitativ aus.

Durch dieses Verfahren sind Ortlieb und Müller, wie wir gesehen haben, die Begründer der modernen Cyanwäusche in der Leuchtgasfabrikation geworden. Nebenbei sei bemerkt, daß Müller in den Mutterlaugen aus diesem Prozeß das Carbonylferrocyanalkalium entdeckt hat, das wir im wissenschaftlichen Teil erwähnt haben.

Erst durch die späteren Arbeiten von Reichardt und Bueh¹⁾ ist die Verarbeitung von Melassenschlempe zu einem technisch durchführbaren und lohnenden Fabrikprozeß geworden. Sie vermeiden die vorherige Gewinnung von Trimethylamin, sowie die verlustbringende Verbrennung der Schlempe und bringen dieselbe in geschlossenen, hochoverhitzten Schamotteretorten zur Vergasung, wobei zunächst eine Spaltung der stickstoffhaltigen Substanzen in Trimethylamin und verwandte Körper eintritt. Die entstandenen Gase werden zur Cyanisierung durch ein System von hochoverhitzten, feuerfesten Kanälen geführt und zerfallen dabei in Cyanwasserstoff, Ammoniak, Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff

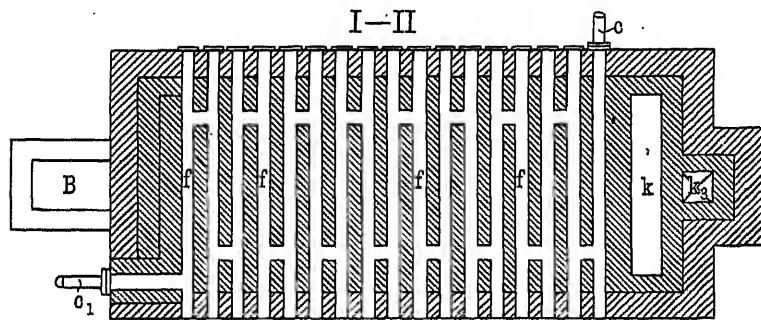
¹⁾ D. R.-P. Nr. 86918.

und freie Kohle. Die aus den Kanälen entweichenden Gase werden zur Gewinnung des darin enthaltenen Cyanwasserstoffs und Ammoniaks einer geeigneten Wäsche unterworfen und das erschöpfte Gas im Fabrikprozeß selbst als Heizmaterial verwendet.

Zur Ausführung des Prozesses dient der in den Fig. 7 bis 9 dargestellte Ofen. Er besteht aus dem gemauerten Gehäuse *A*, in dem eine Anzahl Retorten *d* zwischen den Feuerzügen *k*₁ und *k*₂ liegen; unter dem Feuerzug *k*₁ ist das Kanalsystem *f* zur Spaltung der Destillationsprodukte eingebaut, das in Fig. 9 besonders dargestellt ist.

Über dem Aschenfall *B* liegt die Feuerung *i*, deren Heizgase zunächst durch die Kanäle *k* und *k*₁ ziehen, um das Kanalsystem *f* auf die erforderliche Temperatur von ungefähr 1000° zu bringen und darauf die Retorten *d* in schon etwas abgekühltem Zustande auf etwa 700 bis 800° zu erhitzen und durch *k*₂ zum Schornstein zu entweichen.

Fig. 9.



Die Schlempe wird durch Siphons, die in die Retorten eingebaut sind, in deren Inneres eingeführt; der Abzug der Gase in Kanäle *f* erfolgt bei *c*, wo der sich infolge Zerfalls der Gase sich abscheidende Kohlenstoff zuweilen Verstopfungen verursacht, was Bueb durch sein D. R.-P. Nr. 113530 dadurch beseitigt hat, daß er diese Kanäle mit Kontaktsubstanzen, wie Schamottebrocken u. dgl., ausfüllt. Der Kohlenstoff überzieht die Schamottebrocken und man leitet die Gase durch einen zweiten derartigen Ofen, zu dessen Heizung die Hitze des ersten Ofens benutzt wird, indem man gleichzeitig den ausgeschiedenen Kohlenstoff durch Zufuhr von Luft verbrennt und so dessen Heizkraft auf rationelle Weise ausnützt.

Nach einem neueren Verfahren der „Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler“¹⁾ wird die Cyanisierung der Schlempegase, entgegen den bisherigen Anschauungen, nicht durch Berührung mit hocherhitzten rauen Wänden beschleunigt, sondern dadurch, daß die Gase möglichst nur durch strahlende Wärme auf die Reaktionstemperatur gebracht werden. Unter Vermeidung der Füllkörper als Überhitzer werden die Gase nach diesem Verfahren durch hocheerhitzte Kanäle mit selbst bei der herrschenden hohen Temperatur glatt, unporös und dicht bleibenden Innenwänden aus geschmolzenem Quarz oder geschmolzener Zirkonquarzmischung geleitet.

¹⁾ D. R.-P. Nr. 255440.

Indessen scheint man doch neuerdings von dieser Ofenkonstruktion wieder abgekommen zu sein. In dem D. R.-P. Nr. 259 501, 1912 der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler wird ausgeführt, daß man dabei an die Innehaltung verhältnismäßig geringer Gasgeschwindigkeiten gebunden gewesen sei. Man nimmt daher jetzt als Material für die Überhitzer statt des geschmolzenen Quarzes andere Substanzen von überwiegend saurem Charakter ohne Rücksicht auf ihre physikalische Beschaffenheit und beseitigt den Einfluß der Oberflächenkatalyse durch richtige Wahl der Gasgeschwindigkeit im Sinne dieses neueren Verfahrens.

Es wird dadurch nicht allein die Cyanausbeute günstig beeinflusst, sondern man kann in einer verhältnismäßig billigen Apparatur in der gleichen Zeit viel größere Mengen von Schlempegasen bewältigen.

Die ammoniak- und cyanwasserstoffhaltigen Gase, wie sie aus den Zersetzungskanälen kommen, unterliegen der gleichen Wäsche und derselben Behandlung wie bei der Leuchtgasfabrikation; man gewinnt das Ammoniak in Form von Sulfat und den Cyanwasserstoff als Ferrocyanid, das man auf bekannte Weise in Handelsware überführt.

Das D. R.-P. Nr. 232 615 der „Chemischen Fabrik Schlempe“, G. m. b. H., welche das Ausführungsrecht des Buebschen Verfahrens erworben hat, bezweckt eine fraktionierte Verarbeitung der aus den Verkohlern entweichenden Gase. Es werden zunächst, wie bei der Leuchtgasfabrikation, die basischen und cyanisierbaren Bestandteile der Gase durch Reiniger herausgeholt, während das nicht absorbierbare Gas als Heizstoff in dem Prozeß selbst benutzt wird. Die Kondensate der Reinigung werden zunächst als Waschmittel für die unkondensierten Teile der Gase verwendet und darauf die cyanisierbaren Teile durch Destillation ausgetrieben und die Dämpfe den als Cyanisatoren wirkenden Überhitzern zugeführt.

In seinem D. R.-P. Nr. 104 953 hat Bueb einen Weg angegeben, um den Cyanwasserstoff der Schlempegase direkt in Cyankalium oder Cyannatrium überzuführen. Zu diesem Zweck werden die Cyanwasserstoff enthaltenden Gase zur Absorption des Ammoniaks zunächst durch Saturatoren mit 20 proz. Schwefelsäure geschickt und darauf in einem Kolonnenwäscher mit hochprozentigem Alkohol im Gegenstrom behandelt, so daß der reine Alkohol beständig oben ein- und die blausäuregesättigte Lösung unten abfließt. Dabei ist natürlich zur Verhütung von Unglücksfällen stets ein gewisser Unterdruck in der Apparatur einzuhalten.

Aus der erhaltenen alkoholischen Blausäurelösung wurde der Cyanwasserstoff in Kolonnenapparaten abgetrieben und als Gas in mit alkoholischer Kalilauge beschickte Wäscher geleitet, aus der sich das entstehende Cyankalium in Form eines weißen, in Alkohol fast unlöslichen Pulvers ausschied. Nach dem Nutschen und Trocknen des Pulvers zeigte es einen Reingehalt von 96 bis 98 Proz. KCN. Die Mutterlauge enthielt noch 2 bis 4 Proz. KCN in Lösung und wurde in einen vor der Absorptionskolonne in die Leitung eingeschalteten Sättiger gebracht, wo sie durch die im Gasstrom enthaltene Kohlensäure zersetzt wurde. Die entstehende Blausäure ging mit dem Gasstrom weiter, während die sich ausscheidende Pottasche aus dem Sättiger in Pulverform entfernt wurde.

So sinnreich dieses Verfahren auch war, so hat Bueb doch die Verwendung von Alkohol als Absorptionsmittel bei der Ausführung im großen aus

begreiflichen Gründen aufgegeben. In einem Bericht auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903 führt er aus, daß dies vereinfachte Verfahren auf den Fabriken der Dessauer Zuckerraffinerie wie folgt ausgeführt wird.

Die auf 40° Bé eingedickte Rohschlempe wird in der beschriebenen Apparatur vergast und die Gase werden in der geschilderten Weise in Ammoniak und Cyanwasserstoff übergeführt. Nach dem Kühlen und Waschen mit Schwefelsäure werden die Gase direkt in konzentrierte Kali- oder Natronlauge eingeleitet, wobei eine Lösung mit einem Gehalt von 40 bis 50 Proz. Cyankalium oder Cyannatrium erhalten wird. Sie wird im Vakuum zur Kristallisation eingedampft und das erhaltene Kristallpulver in Tiegeln niedergeschmolzen. Es bildet eine direkt verkäufliche, hochprozentige Ware, während als einziges Nebenprodukt des gesamten Prozesses nur schwefelsaures Ammoniak erhalten wird.

Wie Bueb ferner ausführt, wurden nach diesem Verfahren im Jahre 1903 allein schon 2000 t Cyankalium hergestellt. Die Verarbeitung der Melassenschlempe auf Cyankalium ist somit eine der ergiebigsten Quellen für die Gewinnung von Cyanverbindungen in Anbetracht des außerordentlich großen Umfanges, den die Rübenzuckerindustrie in Deutschland besitzt. Eine gewisse Beschränkung liegt allerdings noch in der Verwendung der Schlempe als Futtermittel in der Landwirtschaft. Immerhin darf man aber auch jetzt noch Bertelsmann (a. a. O. S. 154) zustimmen, wenn er sagt, daß das Verfahren auch heute noch den synthetischen Gewinnungsmethoden standhält und als eines der wirtschaftlichsten Verfahren zur Herstellung von Alkali-cyaniden betrachtet werden darf.

Von Interesse dürfte es sein, einiges über den Umfang der Produktion an Melassenschlempe zu erfahren. Nach einem Bericht von Rolle¹⁾ betrug die Produktion an Melasse, dem halbflüssigen, nicht mehr kristallisierbaren Rückstand der Rübenzuckerfabrikation, in Deutschland 1901/02 3 705 528 dz, 1909/10 2 824 109 dz, wozu noch die Produktion der bei der Raffinerie des Rohzuckers auftretenden Raffineriemelasse kommt, so daß die Gesamtproduktion an Melasse annähernd 4 000 000 dz ergeben dürfte. Hiervon werden etwa 2 200 000 dz entzuckert, 250 000 dz in Melassebrennereien vergoren und können als Melasseschlempe von der Cyanidindustrie verarbeitet werden, während etwa 1 250 000 dz als Melassefutter vernichtet werden.

Die entzuckerte Melasseschlempe wird seit vier bis fünf Jahren (laut diesen Angaben) nach dem Verfahren von Bueb und Reichardt vergast und auf Ammoniaksulfat und Cyannatrium verarbeitet, wovon jährlich etwa 50 000 dz im Wert von 7 000 000 M gewonnen werden. Daneben liefert die Verarbeitung der Schlempekohle jährlich noch ungefähr 150 000 dz Pottasche.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 390 (1913).

Drittes Kapitel.

Die Gewinnung von Cyanverbindungen aus dem Stickstoff der atmosphärischen Luft.

Für die synthetische Gewinnung des Ammoniaks aus dem Stickstoff der Luft sind eine große Anzahl von Verfahren bekannt geworden, die sich zum Teil dauernd in den Betrieb eingeführt haben. Sie beruhen teils auf der direkten Synthese aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff durch den elektrischen Strom, hohe Temperaturen, Katalysatoren, teils auf der Zwischenbildung von Nitriden und Cyanverbindungen, teils endlich auf der Reduktion des oxydierten Stickstoffs.

Wie in der Ammoniakindustrie, so hat man auch in der mit ihr verwandten Industrie des Cyans schon frühzeitig den Stickstoff der Luft nutzbar zu machen gesucht und die darauf hinauslaufenden Verfahren betreffen zum Teil beide Gebiete, insofern in vielen Fällen das Cyan als intermediäres Reaktionsprodukt für die Gewinnung des Ammoniaks auftritt.

Insoweit die synthetischen Verfahren für die Gewinnung von Cyanverbindungen aus Luftstickstoff in Frage kommen, kann man dieselben im allgemeinen in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe sucht eine direkte Synthese des Cyans oder Cyanwasserstoffs aus den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff herbeizuführen. Die zweite fixiert den Stickstoff der Luft unter Mitwirkung von anorganischen Basen in Form von Cyaniden, die dritte endlich bedient sich des Weges über die Carbide.

Wir werden im folgenden die wichtigsten Verfahren nach diesen drei Richtungen besprechen.

1. Synthese von Cyanverbindungen aus den Elementen.

Eingehendere Versuche in dieser Richtung sind erst in jüngster Zeit angestellt worden und betreffen die Erzeugung von Cyan oder Cyanwasserstoff unter der Wirkung des elektrischen Stromes oder hoher Temperaturen mit oder ohne Anwendung von Katalysatoren.

G. Erlwein¹⁾ verflüssigt Eisen durch Knallgas oder elektrische Energie, das er durch Auflageren von Koks oder anderen Kohlenarten mit Kohlenstoff gesättigt erhält. In die flüssige Masse wird bei 1500 bis 1800° Stickstoff oder ein Gemisch von Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd (Generatorgas) eingeleitet. Dabei sollen viel größere Mengen von Cyan als im Hochofen gebildet werden. Die abgehenden Gase werden in Rieseltürmen im Gegenstrom mit Natronlauge behandelt, wobei Cyanid und Cyanat entstehen, die in passender Weise verarbeitet werden.

Schall, Prinz Löwenstein, Haupt und v. Gemmingen²⁾ behandeln Holzkohle in Stücken oder Staubform, oder Ruß bei hohen Temperaturen im elektrischen Flammenbogen in einer Atmosphäre aus Stickstoff oder stickstoff-

¹⁾ D. R.-P. Nr. 199973, 1906. — ²⁾ D. R.-P. Nr. 220354, 1908.

haltigen, inerten Gasen, welche den Ofen mit mehr als 40 g Cyan im Kubikmeter verlassen.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, O. Dieffenbach und W. Moldenhauer¹⁾ stellen Cyanwasserstoff aus hochoerhitzten Gemischen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff her, wobei der erforderliche Kohlenstoff ganz oder teilweise in fester Form mit dem Wasserstoff-Stickstoffgemisch in den elektrischen Lichtbogen eingeführt wird.

Zur Ausführung des Verfahrens dient ein Ofen nach D. R.-P. Nr. 228 539, 1908, bei dem als untere Elektrode eine Schüttung ungeformter Kohle angewendet wird, durch die die in Reaktion zu bringenden Gase hindurchgeleitet werden. Die obere Elektrode ist mit einem Mantel aus geformter Kohle umgeben, an dessen Außenseite die im Laufe des Betriebes aufgegebenen frischen Kohlenmengen herabsinken, wodurch Boden und Seitenwände der Heizkammer sich in dem Maße, wie sie durch den Prozeß aufgebraucht werden, wieder erneuern.

Man erreicht dadurch eine sehr breite Fläche der Basis des Lichtbogens auf den zerkleinerten Koksstücken, die trotz größerer Ausdehnung eine höhere Temperatur besitzt wie die obere Elektrode.

Nach einem späteren Patent, D. R.-P. Nr. 260 599, 1911, der gleichen Autoren geschieht die Herstellung von Cyanwasserstoff aus den Elementen im elektrischen Lichtbogen unter Benutzung von weniger als 50 Proz., vorzugsweise 25 bis 35 Proz. Wasserstoff im Reaktionsgemisch unter Zufügung solcher Mengen von Stickstoff und Wasserstoff zum Verbrauchsgemisch bei dessen Wiederverwendung, daß das ursprüngliche Verhältnis der beiden Gase im Betriebsgas erhalten bleibt. Gegenüber der Anwendung einer Mischung von gleichen Raunteilen Stickstoff und Wasserstoff liefert eine Mischung von 65 bis 75 Proz. Stickstoff und 25 bis 35 Proz. Wasserstoff eine etwa 20 Proz. höhere Ausbeute an Cyanwasserstoff.

Aus flüchtigen oder gasförmigen, stickstoffhaltigen Verbindungen und ebenso beeigenschafteten Kohlenwasserstoffen für sich allein oder in Gegenwart von Stickstoff und Wasserstoff oder diese enthaltenden Gasen will G. Beindl²⁾ Cyanwasserstoff bzw. Cyanverbindungen dadurch herstellen, daß er die Gase über drahtnetzartige Kontaksubstanzen aus Edelmetallen oder Kupfer, Mangan, Kobalt, Nickel, Chrom oder deren Nitride leitet und erhitzt; für ein Gemisch von Acetylen, Ammoniak und Kupfer tritt die Cyanbildung schon bei 480° ein. Nach seinem D. R.-P. Nr. 254 068, 1912 verwendet er als Kontaksubstanz Oxyde der Eisengruppe. Bei Anwendung von 7 Vol. der Kohlenstoffverbindung und 1 Vol. der Stickstoffverbindung soll die Vereinigung zu Cyanwasserstoff schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich gehen.

2. Synthese von Cyanverbindungen durch Vermittelung anorganischer Basen.

Den Anstoß zu Versuchen in dieser Richtung gab, wie wir an anderer Stelle gesehen haben, die Beobachtung des Auftretens von Cyanverbindungen im Hochofenbetriebe.

Die ersten praktischen Versuche in größerem Maßstabe machten im Jahre 1843 Possoz und Boissière in Grenelle bei Paris, die den von Bunsen

¹⁾ D. R.-P. Nr. 229 057, 1908. — ²⁾ D. R.-P. Nr. 246 264.

vorgeschlagenen „Cyanhochofen“ verwirklichten. Ihr Verfahren bestand darin, zerkleinerte Holzkohle mit 30 Proz. Pottasche zu imprägnieren und in einem Schachtofen aus feuerfestem Material bei Weißglut während 10 Stunden einer Stickstoffatmosphäre auszusetzen.

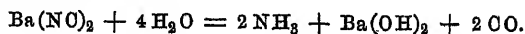
Ihr Ofen bestand aus einem gemauerten, in Schamotte hergestellten Schacht von 0,5 m lichter Weite und 3,5 m Höhe, der auf einem Untergestell aus Eisen ruhte, das zugleich als Kühlraum für das erzeugte Produkt ausgebildet war. Quer durch die 0,5 m dicken Wände des Schamotttemauerwerkes waren in gewissen Abständen Öffnungen für die Zufuhr des Stickstoffs angebracht, der den Feuergasen des Ofens durch Pumpen entnommen und durch die genannten Öffnungen in das Innere des Schachtes gepreßt wurde. Alle 10 Stunden wurde ein Teil der Beschickung unten in das Kühlgefäß abgezogen und eine entsprechende Menge alkalisierter Kohle oben nachgefüllt; der Betrieb war somit ein ununterbrochener.

Die gekühlte Schmelze wurde im Behälter mit Wasser und gepulvertem Spateisenstein abgezogen und längere Zeit stehen gelassen. Die abfiltrirte Lauge wurde eingedampft und durch Kristallisation auf Blutlaugensalz verarbeitet. Man wird der Einrichtung die Anerkennung nicht versagen dürfen, daß sie späteren Verfahren, wenn auch in anderer Richtung, vorbildlich gewesen ist.

Die Anlage in Grenelle produzierte jährlich etwa 15000 kg Blutlaugensalz von bester Qualität, war aber infolge der hohen Brennmaterialpreise und der schlechten Qualität der damaligen französischen Schamotte nicht lebensfähig. Sie wurde 1844 nach Newcastle upon Tyne verlegt und dort von einer englischen Gesellschaft weiter betrieben. Hier gelang es Possoz, das Verfahren derart zu verbessern, daß er täglich zu einem Preise von 2 frcs. für das Kilogramm 1000 kg eines Blutlaugensalzes von bis dahin unerreichter Reinheit und Schönheit herstellen konnte. Aber auch diese Anlage mußte im Jahre 1847 infolge schlechter Rentabilität wieder aufgegeben werden.

Verbesserungen an diesem Verfahren, die aber gleichfalls ohne Erfolg blieben, nahmen Armangaud und Ertel¹⁾ sowie Bramwell vor. Das erste Patent in dieser Richtung entnahm Newton im Jahre 1843²⁾, der als Stickstoffquelle die aus den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken entweichenden nitrosen Gase benutzte, nachdem er sie vorher einer Reinigung durch Eisenvitriol unterzogen hatte.

1860 fanden Marguerite und Sourdeval³⁾, daß Ätzbaryt viel aktiver gegenüber dem Stickstoff als Pottasche ist, weil er weder schmelzbar noch flüchtig ist; ersteres verhindert die äußere Schmelzung der Masse, wodurch die Wirkung der Gase auf das Innere abgehalten wird, und letzteres verhütet Verlust durch Verdampfung, was beides bei der Pottasche große Übelstände sind. Immerhin scheint die Fabrikation von Cyanüren oder Ferrocyanüren durch den Barytprozeß zu schwierig gewesen zu sein; aber Marguerite und Sourdeval zielten gleich darauf hin, das Cyanür nur als Zwischenprodukt zu bilden und es zur Erzeugung von Ammoniak mittels Wasserdampf nach folgender Reaktion zu benutzen:



¹⁾ Dingl. Polyt. Journ. 120, 77 u. 111. — ²⁾ Engl. Pat. 9985. — ³⁾ Compt. rend. 50, 1000; Engl. Pat. 1027, 1860.

Sie machten eine Mischung aus Witherit mit Steinkohlenpech und Sägemehl, mit oder ohne Zusatz von Eisenfeile, und erhitzen diese stark in einer feuerfesten Retorte, bis das Baryumcarbonat in eine poröse Masse von Baryumoxyd verwandelt war. Durch diese leiteten sie bei passender Temperatur einen langsamen Strom von Luft, deren Sauerstoff vorher durch glühende Kohlen in Kohlenoxyd verwandelt worden war, wodurch sich Cyanbaryum bildete. Dieses ließen sie auf 300° abkühlen und leiteten Wasserdampf hindurch, worauf der ganze Stickstoff des Cyanürs in Ammoniak überging und Barythydrat zurückblieb, das von neuem angewendet wurde.

Dieses Verfahren war infolge von technischen Schwierigkeiten auch für Ammoniak nicht lohnend, und scheint bald aufgegeben worden zu sein. 1875 entnahm Moerman-Laubuhr ein Patent¹⁾ auf folgendes Verfahren. Aus gepulverter Holzkohle oder Koks und kohlensauen Alkalien wurden Briketts gemacht und in einem kleinen Hochofen der Wirkung von vorher durch glühende Kohlen ihres Sauerstoffs beraubter Luft ausgesetzt. Das Cyanür sammelte sich geschmolzen am Boden und wurde von Zeit zu Zeit abgestochen.

Das Verfahren von Marguerite und Sourdeval ist später von L. Mond aufgenommen worden²⁾, und zwar in folgender Form. Das Baryumcarbonat wird gepulvert und mit Kokskohlen aus Pech oder Ölrückständen u. dgl. innig gemengt. Statt Baryumcarbonat kann man eine Lösung des Hydrates oder seiner Salze, oder von Alkalien und Salzen derselben anwenden, z. B. die Lösung, welche man durch Auslaugen der gebrauchten Briketts erhält. Die vorteilhaftesten Verhältnisse sind: 32 Tle. Baryumcarbonat, 8 Tle. Holzkohle oder Koks und 11 Tle. Pech. Ein Zusatz von Alkalien nützt nicht viel. Diese Mischung wird zu Briketts geformt, die man in einer reduzierenden Flamme erhitzen muß, bis das Pech verkocht und das Baryumcarbonat teilweise oder ganz in Oxyd verwandelt ist. Man kann die Briketts in kleine Stücke zerbrechen, oder solche Stücke erhalten durch Erhitzen der Mischung von Baryumcarbonat und Kohle auf dem Herde eines Flammofens oder in einem Drehofen mit reduzierender Flamme bis zum Sintern der Masse, worauf man sie in Stücke zerbricht.

Mit diesen Stücken oder Briketts beschickt man Öfen nach Art der Ringöfen, in denen einige der Kammern stets im Feuer stehen, während andere sich abkühlen, oder entleert oder frisch beschickt werden. In die mit Briketts gefüllten Kammern leitet man eine Gasmischung, die möglichst reich an Stickstoff und arm an Kohlensäure, Sauerstoff und Wasserdampf, und auf etwa 1400° erhitzt ist, solange bis eine genügende Bildung von Cyanverbindungen eingetreten ist. Sodann schließt man den Strom des erhitzten Gases ab und leitet kaltes Gas von ähnlicher Zusammensetzung in die Masse ein, das hinterher zum Cyanisieren neuer Mengen benutzt wird, bis ihre Temperatur auf 500° gefallen ist. Wenn man Ammoniak erzeugen will, so sperrt man nunmehr den Gasstrom ab und läßt Wasserdampf eintreten; hierdurch bildet sich Ammoniak, das man absaugt und absorbiert oder kondensiert. Wenn man aber Cyanverbindungen darstellen will, so muß man die Mischung in den Kammern wenigstens auf 500° abkühlen lassen; man kann sie dann unbesorgt herausnehmen, mit Wasser auslaugen und die Cyanverbindungen aus der Lösung in gewöhnlicher Weise erhalten. Die so behandelten Stücke kann

¹⁾ Franz. Pat. 108087; Bull. soc. chim. 26, 46. — ²⁾ D. R.-P. Nr. 21175.

man mehrmals hintereinander in der Weise behandeln, bis der meiste Kohlenstoff aufgezehrt ist. Als Stickstoffquelle eignen sich vorteilhaft die aus den Kohlensäure-Absorptionsapparaten des Ammoniaksoda-Verfahrens entweichenden, und die durch Verbrennen von Kohle oder Koks mit möglichst wenig heißer Luft entstehenden Gase, und die erforderliche Temperatur wird am

Fig. 10.

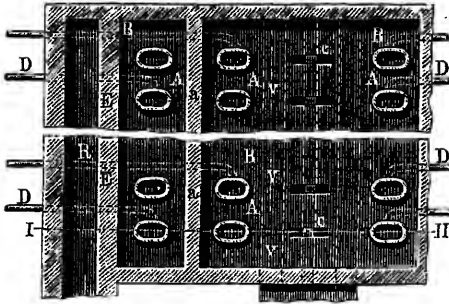
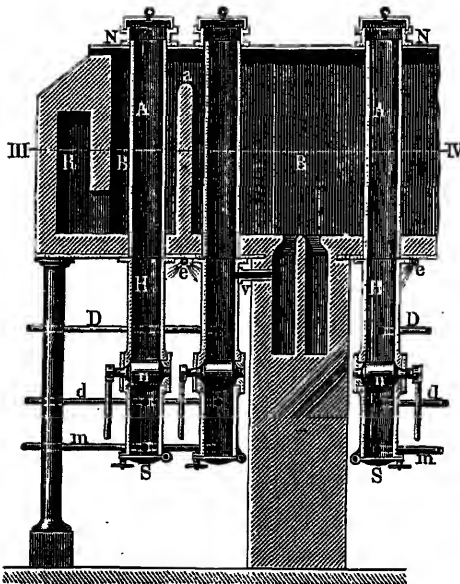


Fig. 11.



besten mittels eines Siemens'schen Regenerators erhalten, den man auch zur Vorwärmung der für die Verbrennung dienenden Luft anwendet. Die aus der letzten Kammer austretenden Gase müssen noch weiter dadurch abgekühlt werden, daß man sie unter einen Dampfkessel oder eine Abdampfpfanne, oder durch einen Waschapparat führt, ehe sie in die eben in Abkühlung begriffene Kammer gelangen. Nachdem sie diesen Zweck erfüllt haben, können diese viel Kohlenoxyd enthaltenden Gase verbrannt und als Heizmaterial für beliebige Zwecke benutzt werden.

Die Arbeit, in mäßig großem Maßstab, wurde in folgender Weise und in der in Fig. 10 u. 11 dargestellten Apparatur ausgeführt.

In einer Heizkammer *B* befinden sich vier Reihen von Schamotterretorten *A*. In diese Kammer treten vorher in einem Regenerator erhitztes Heizgas und Luft durch die Schlitzte *c* ein, während die Flamme durch die Mauer *a* gezwungen ist, die Retorten zu umspülen und gründlich zu zirkulieren, ehe sie durch den Fuchs in den Regenerator *R* gelangt. Die unteren Abteilungen

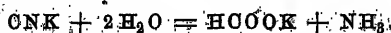
H der Retorten *A* sind aus Eisen hergestellt und sind entweder von Wasser umgeben, oder werden durch die Düsen *e* fortwährend mit einem Wasserregen benetzt. Die Röhren *D* dienen zur Einführung der stickstoffreichen Gase in die Kühlkammern *H*, und *d* sind Röhren für den Wasserdampf zur Zersetzung des Cyanids. Nachdem die Retorten *A* mit den Briketts beschickt worden sind, wird die Temperatur auf 1100 bis 1400° gebracht und Stickstoff durch *D* eingeführt, worauf er die Masse in *H* durchströmt und ihr Wärme entzieht. Von Zeit zu Zeit wird der Hahn *n* geschlossen und ein Teil des Produktes durch die Türen *S* entfernt, worauf neue Briketts bei *N* eingesetzt werden.

Obwohl Mond's Verfahren in ziemlich großem Maßstab versuchsweise ausgeführt worden ist, ist es doch nicht zu praktischer Verwertung gekommen; die Bildung des Baryumcyanids aus Baryumcarbonat, Kohlenstoff und Stickstoff erfordert eine sehr große Wärmemenge (nicht weniger als 97000 WE auf 1 Äq. Cyanid), welche durch die Wände der Retorte zugeführt werden muß. Da sich die gebildeten Cyanide bei Gegenwart von Kohlensäure zersetzen, so ist ein Erhitzen der Stücke mit direkter Flamme nicht möglich. Auch waren die erforderlichen dünnwandigen Retorten nicht widerstandsfähig genug und obgleich Mond späterhin mit Retorten, ähnlich den in Zinkhütten benutzten, bessere Resultate erzielt hat, so hat er doch das Verfahren aufgegeben, weil er die Rentabilität desselben (natürlich soweit es sich auf die Gewinnung von Ammoniak bezieht) bezweifelt, da es ihm gelungen ist, sehr billiges Ammoniak aus dem ungeheuren Stickstoffvorrat unserer Kohlenlager nach einem von ihm erfundenen Verfahren, dem Mondgasprozeß, herzustellen.

V. Alder verwendet zum gleichen Prozeß nach seinem D. R.-P. Nr. 12351 die Carbonate des Baryums und Strontiums und empfiehlt später¹⁾ noch den Zusatz von kohlenstoffübertragenden Mitteln, wie Eisen, Mangan, Nickel usw. L. O. und A. Brin²⁾ verbinden die Erzeugung von Cyanbaryum mit der von Baryumsuperoxyd. Fogarty³⁾ läßt durch trockenes, auf hohe Glut erhitztes Generatorgas einen Regen von Kohlepulver und Alkali herabfallen oder leitet⁴⁾ ein Gemisch von Dampf und Luft durch glühende Kohlen, und läßt darauf das stickstoffreiche Gas eine zur Weißglut erhitzte, mit Kohle und Alkali beschickte Retorte passieren.

Die Bildung von Cyaniden aus dem Stickstoff der Luft und deren Umwandlung in Ammoniak führt de Lambilly⁵⁾ in folgender Weise aus: Gleiche Raumteile von (durch glühendes Kupfer von Sauerstoff befreiter) Luft und einem Leuchtgas, dem ein großer Teil des in Form von Kohlenwasserstoffen vorhandenen und sämtlicher freier Wasserstoff durch das bei diesem Prozeß erhältliche Kupferoxyd entzogen worden ist, werden gemischt und durch Ätzkalk von Kohlensäure und Wasserdampf befreit. In einem Zylinder hat man inzwischen ein Gemenge der Carbonate von Kalium, Natrium oder Baryum mit Kohle und Kalk bis zum Aufhören der Kohlenoxydentwicklung erhitzt und führt dann das Gasgemisch bei einer Temperatur, welche sich der Weißglut nähert und einem Überdruck von etwa 10 bis 15 cm Quecksilber langsam über das Gemisch der Oxyde von Alkalien und alkalischen Erden, damit die Gase Zeit finden, unter Cyanbildung auf die letzteren einzuwirken. Bei richtiger Leitung des Prozesses verlassen den Apparat vorwiegend Wasserstoff und Kohlenoxyd, welche gesammelt und zur Heizung des Ofens verwendet werden. Zur Beschleunigung des Cyanisierungsprozesses soll man zweckmäßig dem Oxydgemische Granalien von Eisen, Nickel oder Kobalt zusetzen.

Die entstandenen Cyanüre werden mit etwa der theoretischen Menge Wasser getränkt und man treibt nach etwa 24- bis 48stündiger Einwirkung des Wassers das entstandene Ammoniak durch Erhitzen der Masse in Retorten ab. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



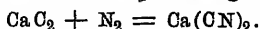
¹⁾ D. R.-P. Nr. 18945. — ²⁾ Engl. Pat. 8089, 1888; — ³⁾ Engl. Pat. 5361, 1883. — ⁴⁾ Engl. Pat. 13746, 1887. — ⁵⁾ D. R.-P. Nr. 68722; Engl. Pat. 16049, 1890; Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 526; Chem. Ind. 1893, S. 840.

Nach beendigter Zersetzung kann man den Destillationsrückstand mit pulverisierter Kohle mischen und von neuem im Cyanisierungsapparat zur Herstellung der Oxyde verwenden.

Diesem ganz ähnlich sind die Verfahren von J. Young¹⁾, Mackay und Hutcheson²⁾, sowie J. C. Fell³⁾.

J. R. Readman⁴⁾ benutzt zur Erhitzung des Gemisches kohlenstoffhaltiger Mineralien mit Baryumcarbonat bei Gegenwart von Luft einen mit Kohle ausgefüllten elektrischen Ofen. Die Beschickung besteht aus 5 Tln. Baryumcarbonat und 1 Tl. Kohle (Ölkoks oder Holzkohle), beide feinst pulverisiert und innig gemischt. An Stelle des ersteren können auch die Oxyde oder Carbonate der anderen alkalischen Erden verwendet werden, an Stelle von Luft Generatorgase, welche nach dem Verlassen des Ofens zum Heizen benutzt werden können. Auch dieses Verfahren bietet keinerlei Neuerungen.

T. L. Wilson⁵⁾ stellt erst Calciumcarbid im elektrischen Ofen her und leitet Stickstoff in die Masse, worauf glatt folgende Reaktion eintreten soll:



Leitet man überhitzten Wasserdampf durch die Masse, so liefert sie Ammoniak.

Das Verfahren von Mehner⁶⁾ bezweckt die Umgehung der Entnahme des Cyanids aus dem Ofen, wodurch die Unannehmlichkeiten und Gefahren der Cyanidfabrikation beseitigt werden sollen. Das Patent bezieht sich auf einen elektrischen Schmelzofen, dessen allmählich nach unten sinkender Beschickung aus Kohle und Alkalien oder Erdalkalien von oben Luft zugeführt wird. Die Gase werden samt den gebildeten Cyaniddämpfen hinter der Zone der Elektroden, also noch innerhalb oder dicht unterhalb der Zone höchster Hitze abgeführt und in einen gegen Luft gesicherten Kühler geleitet, der mit Kohle oder Koks angefüllt ist und in welchem sich die Dämpfe verdichten.

Faure⁷⁾ erzeugt Kaliumcyanat im elektrischen Ofen bei 1500 bis 2000° durch Schmelzen von Kalk mit Kohle und Einleiten eines Luftstromes in die Schmelze. Gilmour⁸⁾ verfährt in gleicher Weise mit reinem Stickstoff, laugt die Masse mit Wasser aus, zersetzt die Lösung bei Siedehitze mit Kohlensäure und leitet die frei werdende Blausäure in konzentrierte Kalilauge zur Absorption. Ganz ähnlich verfährt Finley⁹⁾ bei gleichzeitiger Anwesenheit von schwefliger Säure im Stickstoffgas.

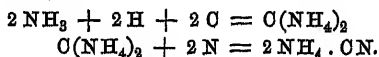
Pfleger¹⁰⁾ hat gefunden, daß es weit vorteilhafter ist, bei diesem Prozeß nicht reines Stickstoffgas zu verwenden, um einen glatten Verlauf der Cyanisierung zu erreichen. Er arbeitet mit nicht sauerstoffreiem Stickstoff und zwar derart, daß die Cyanidbildung räumlich und zeitlich mit der Verbrennung gewisser Kohlenmengen zusammenfällt, und benutzt zur Ausführung des Prozesses flache, mit Magnesia ausgefüllte Pfannen, bei denen die Luft seitlich frei eintreten kann. Die Pfannen werden mit einer dünnen Schicht des Kohle-Alkali-Gemisches beschickt und der Zwischenraum zwischen Schicht und Ofendecke derart bemessen, daß nur die zur lokalen Verbrennung nötige Luft eintreten kann. Eine Heizung der Pfannen von unten geschieht nur so lange, bis die Beschickung in Brand geraten ist, wonach die Cyanidbildung von selbst

¹⁾ Engl. Pat. 24856, 1893; Chem. Ind. 1894, S. 100. — ²⁾ Engl. Pat. 6925 und 13315, 1894. — ³⁾ Engl. Pat. 20722, 1889. — ⁴⁾ Engl. Pat. 6621, 1894. — ⁵⁾ Engl. Pat. 21997, 1895. — ⁶⁾ D. R.-P. Nr. 92810; Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 405. — ⁷⁾ Compt. rend. 121, 463. — ⁸⁾ D. R.-P. Nr. 73816; Engl. Pat. 24116, 1892. — ⁹⁾ D. R.-P. Nr. 91893. — ¹⁰⁾ D. R.-P. Nr. 88115.

fortschreitet und innerhalb dreier Stunden beendet ist. Unter Verwendung von reinem Stickstoff würde dies zehn Stunden und länger dauern; die Ausbeute beträgt 95 bis 98 Proz. der Theorie.

Auch Petschow¹⁾ arbeitet mit Stickstoff, der nicht sauerstofffrei zu sein braucht. Er schmilzt ein Gemisch von Alkali und Kohle im geschlossenen Tiegel nieder und leitet Stickstoff (oder Ammoniakgas) ein; gleichzeitig werden Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen oder feinverteilter Kohlenstoff, z. B. Ruß, in geeigneter Weise, aber ohne großen Überschuß, in die Schmelze eingeblasen. Die aus dem ersten Tiegel entweichenden Gase werden in einem zweiten mit gleicher Beschickung ausgenutzt. Die fertige Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und entweder auf Cyanid oder Ferrocyanid verarbeitet.

D. Lance und de Bourgade²⁾ benutzen als basischen Zusatz Ammoniak wegen seiner Ähnlichkeit mit den Alkalien. Sie leiten ein Gemisch von Stickstoff, Wasserstoff und wenig Ammoniak über glühende Holzkohlen, wobei folgende Reaktion eintreten soll:



Sie nehmen also die Zwischenbildung eines Carbid, des Ammoniumcarbid, in Anspruch. In der Praxis wird ein Gemisch von 80 Vol. Ammoniak, 2000 Vol. Kohlenwasserstoffen (z. B. Destillationsgasen der Steinkohle) und 200 Vol. Luftstickstoff komprimiert und in den Cyanofen geblasen. Das entstandene Cyanammonium wird in Kammern als feste Kristallmasse abgeschieden und entweder mit alkoholischer Alkalilauge behandelt, wobei das Alkalicyanid in Pulverform erhalten wird, oder durch Kochen mit Eisenfeilspänen in alkalischer Lösung auf Blutlaugensalz verarbeitet, oder endlich durch Einwirkung einer teilweise oxydierten Eisenlösung auf das Sublimationsprodukt bei 60° in Berlinerblau verwandelt.

J. W. Swan und J. A. Kendall³⁾ erzeugen Alkalicyanide in der Weise, daß sie Alkali in Gegenwart von Kohle und Stickstoff erhitzen und die entwickelten Cyaniddämpfe in einem Kondensator bei einer solchen Temperatur verdichten, daß das Cyanid in flüssiger Form erhalten wird. Sie benutzen dazu den in Fig. 12 dargestellten Ofen.

In dem von hineingeblasenen Flammen erfüllten Ofen *F* sind eine kegelschalenförmige Reaktionskammer *A* und ein ebenso geformter Verdichter *B* angeordnet. Der obere Teil der Reaktionskammer reicht in den darüber befindlichen Verdichter hinein. Als alkalihaltiges Ausgangsmaterial verwenden sie Soda oder Pottasche. Die Kohle wird durch den oberen, aus dem Flammenraum hervorragenden Teil des Verdichters eingebracht, der Stickstoff in mäßigem Überschuß durch das Rohr *a* eingeführt. Am Boden des Verdichters *B* fließt das flüssige Cyanid durch Rohr *c* beständig aus.

Zu erwähnen wäre hier noch das Verfahren zur Herstellung von Cyaniden aus Kalkstickstoff (siehe den folgenden Abschnitt), insofern der letztere aus dem Stickstoff der Luft gewonnen wird. Sie erfolgt im allgemeinen durch Schmelzen des Kalkstickstoffs mit entsprechenden Flußmitteln in Gegenwart von Kohle bei sehr hoher Temperatur unter raschem Verschleiß der Apparatur. P. Krüger⁴⁾ bewirkt die Umwandlung rasch und glatt durch

¹⁾ D. R.-P. Nr. 94114. — ²⁾ D. R.-P. Nr. 100775. — ³⁾ D. R.-P. Nr. 244496, 1912. — ⁴⁾ D. R.-P. Nr. 246064.

den elektrischen Strom bei 900 bis 1000°. Einmal eingeleitet, verläuft die Reaktion rasch und ohne weitere Wärmezufuhr, wie es scheint nicht allein durch die thermische Wirkung des Stromes, sondern auch durch eine elektrolytische, aufspaltende Wirkung desselben. Dabei kann die Verwendung eiserner Schmelzgefäße, die leicht eine Ferrocyanbildung zur Folge haben könnte, umgangen werden.

Es sind noch viele andere Vorschläge zur Cyanisierung des Luftstickstoffs unter Vermittelung von Alkali- oder Erdalkaliverbindungen, selbst bis in die neueste Zeit, gemacht worden, deren Anführung uns hier zu weit führen würde. Bei all diesen Prozessen muß der Hauptreaktion, der Cyanidbildung, wie schon beim ältesten Verfahren, der Gewinnung von Cyanverbindungen

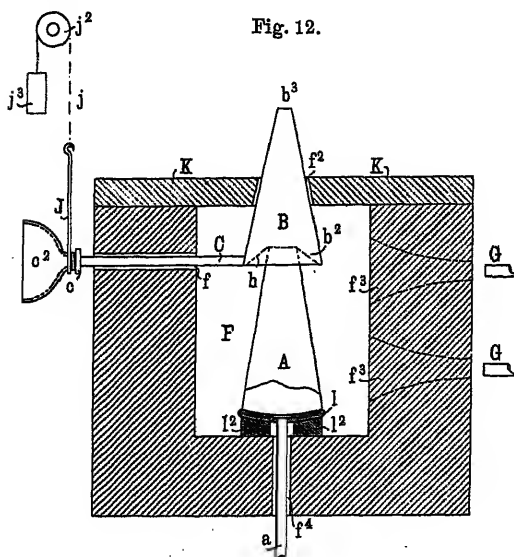


Fig. 12.

aus tierischen Abfällen, als Nebenreaktion die Reduktion der Alkali- und Alkalierdverbindungen zu Metall vorausgehen, welche einen viel größeren Wärmehaufwand als die Hauptreaktion selbst erfordert und einen starken Verschleiß der Apparatur, sowie eine Verflüchtigung von Alkali zur Folge hat.

Dieser Umstand war natürlich von nachteiligstem Einfluß auf die Ökonomie all dieser Verfahren und führte zu dem Bestreben, den Cyanisierungsprozeß bei niedrigeren Temperaturen durchzuführen.

Zunächst lag es nahe, den Reduktions- und Cyanisierungsprozeß räumlich und zeitlich voneinander zu trennen, ein Weg, der zuerst von Hamilton Young Castner im Jahre 1894 durch die Verwendung von metallischem Natrium an Stelle von Alkali eingeschlagen wurde.

Nach seinem Verfahren¹⁾ wird eine vertikal eingemauerte gußeiserne Retorte mit Holzkohle beschickt und auf Rotglut erhitzt. Über die glühende Holzkohle läßt man von oben her geschmolzenes metallisches Natrium herunterrieseln, während man diesem gleichzeitig von unten und den Seiten einen Strom von reinem Stickstoffgas entgegenführt. Nach einer anderen Ausführung form wird die Retorte mit Porzellanscherben oder Eisenbrocken gefüllt, wie oben verfahren und der Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffgasen oder -dämpfen in die Reaktionsmasse eingeführt. Die Retorte besaß am Boden ein schwanenhalsförmig gebogenes, heiß gehaltenes, als Flüssigkeitsverschluß wirkendes Rohr, durch welches das fertige Cyanid beständig in darunter aufgestellte Gießformen abfloß.

¹⁾ Engl. Pat. 12218; Franz. Pat. 289643, 1894.

Castner erzielte bei seinem Verfahren weit bessere Ausbeuten an Cyanid, als man sie nach den älteren Verfahren je erhalten hatte. Er fand aber bald heraus, daß die Ausbeuten noch wesentlich erhöht werden können, wenn man den Stickstoff in Form von Ammoniak auf das Reaktionsgemisch einwirken läßt, und daß sich die Reaktion auf diesem Weg auch in anderer Beziehung viel vorteilhafter ausführen läßt, und gab die Ausführung des Verfahrens zugunsten des letzteren, das wir an anderer Stelle zu besprechen haben werden, selbst wieder auf.

Ein weiterer Weg, die Cyanisierung des Luftstickstoffs bei mäßigeren Temperaturen durchzuführen, bot sich in der Vermittelung der Fixierung durch die Carbide.

3. Synthese von Cyanverbindungen unter Vermittelung der Carbide.

(Kalkstickstoff.)

Die ersten Beobachtungen in dieser Richtung machte Berthelot¹⁾, welcher zeigte, daß der Bildung von Cyaniden aus elementarem Stickstoff und Gemengen von Alkalicarbonaten bei sehr hoher Temperatur diejenige von Carbiden vorgeht. Bei dem Mangel an technischen Methoden zur Herstellung der Carbide konnte aber zur damaligen Zeit an eine Verwertung dieser Erkenntnis nicht gedacht werden. Erst als Moissan durch seine genialen Arbeiten diese Lücke ausgefüllt und Willson nach Errichtung der ersten Calciumcarbidfabrik in Spray (Nordkarolina 1895) den Beweis für die Erzeugungsmöglichkeit dieser Körperklasse auf billigem Wege erbracht hatte, war es möglich, die Resultate Berthelots auch technisch auszunutzen.

Die grundlegenden Arbeiten hierzu stammen von Adolf Frank und Nikodem Caro aus den Jahren 1895 bis 1902. Die weitere Ausbildung der Reaktion bis zur industriellen Verwertung, welche zur Begründung der heute bereits in hoher Blüte stehenden Kalkstickstoffindustrie geführt hat, ist gleichfalls das Verdienst der genannten beiden Chemiker. Folgendes sind die Patente von Frank und Caro, die meistens auf ihren eigenen Namen oder den der 1901 unter Führung der Firma Siemens u. Halske zu ihrer Ausbeutung begründeten „Cyanidgesellschaft m. b. H.“ lauten:

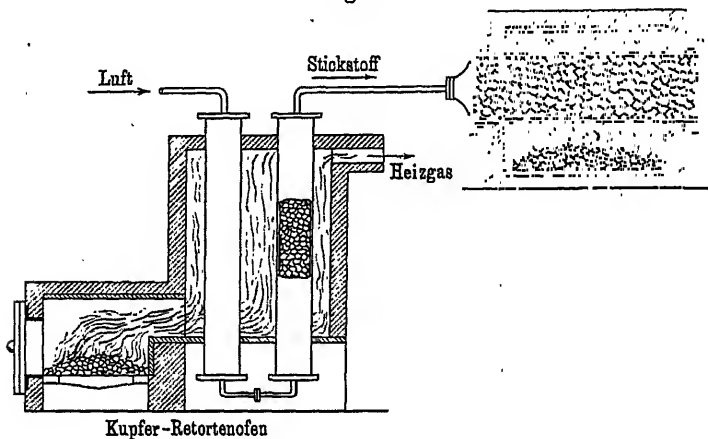
D. R.-P. Nr. 88363, 1895.	Darstellung von Cyaniden aus Carbiden.
D. R.-P. Nr. 92587, 1895.	Zusatz zu vorigem.
D. R.-P. Nr. 95660, 1896.	" " "
Engl. Pat. 15066, 1895.	Für dieselbe Erfindung.
Franz. Pat. 249539, 1895.	" " "
D. R.-P. Nr. 108971, 1898.	Darstellung von Cyanamidsalzen.
D. R.-P. Nr. 116087, 1898.	" " Cyaniden.
D. R.-P. Nr. 116088, 1898.	" " "
Franz. Pat. 289828, 1898.	" " Stickstoffverbindungen.
Engl. Pat. 25475, 1898.	" " "
D. R.-P. Nr. 134289, 1900.	Ammoniak aus Cyanamiden.
D. R.-P. Nr. 152260, 1901.	Künstliche stickstoffhaltige Düngemittel.
D. R.-P. Nr. 157503, 1902.	" " "
Franz. Pat. 319897, 1902.	" " "
Engl. Pat. 15976, 1902.	" " "
Engl. Pat. 17507, 1902.	" " "

¹⁾ Compt. rend. 67, 141; Jahresber. 1889, S. 260.

- D. R.-P. Nr. 150 878, 1902. Calciumcyanamid (Stomps).
 Franz. Pat. 828 031, 1902. " "
 Engl. Pat. 16 298, 1902. " "
 D. R.-P. Nr. 203 808, 1907. Stickstoffverbindungen alkalischer Erden aus Carbiden.
 Franz. Pat. 382 743, 1907 und zwei Zusatzpatente; desgleichen.
 Engl. Pat. 21 786, 1906, von A. Frank und M. Voigt.
 Engl. Pat. 5314, 1907. Stickstoffverbindungen alkalischer Erden aus Carbiden (Bloxam).
 D. R.-P. Nr. 204 882, 1907. Reiner Stickstoff aus Verbrennungsgasen.
 D. R.-P. Nr. 212 706, 1907.

Die ausgedehnte Geschichte der Cyanbildung aus freiem Stickstoff, die in ihren Anfängen bis in das Jahr 1813 zurückreicht, ist mit spezieller Berücksichtigung des Frank und Caroschen Verfahrens eingehend geschildert von

Fig. 13.



Caro¹⁾ und Frank²⁾. Den gleichen Gegenstand behandelt Caro auch in seiner 1908 veröffentlichten Broschüre: „Die Stickstofffrage in Deutschland“ und in seinem Vortrag auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie 1909 in London³⁾. Für die nachfolgende Darstellung benutzen wir Caros Publikation: „Über einheimische Stickstoffquellen“, Zeitschr. f. angew. Chemie 1906, S. 1569.

Das Verfahren besteht im allgemeinen darin, daß Carbide der alkalischen Erden bei einer die sichtbare Glut übersteigenden Temperatur mit Stickstoff behandelt werden, der aus Luft hergestellt wird. Der Stickstoff muß nicht völlig frei von Sauerstoff sein, aber angefeuchtet werden, bevor er zur Reaktion kommt, weil bei diesem Prozeß der Wassergehalt des Gases eine katalytische Wirkung einleitet. Die Reaktion wird in dem durch Fig. 13 schematisch dargestellten Apparat ausgeführt.

Die Gewinnung des Stickstoffs aus atmosphärischer Luft geschieht in dem vor dem Reaktionsofen aufgebauten Kupferretortenofen nach dem D. R.-P. Nr. 204 882, 1907 von Frank und Caro. Man verbrennt Generatorgas

¹⁾ Chem. Ind. 1895, S. 287, u. Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1569 ff. —
²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1908, S. 1093 ff. — ³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 1178.

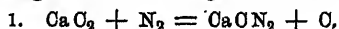
durch Sekundärluft, wobei das entstehende Gasgemenge außer Stickstoff noch überschüssigen Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe enthält. Die abgekühlten und mechanisch gereinigten Gase werden durch eine Retorte geleitet, die ein Gemenge von metallischem Kupfer und Kupferoxyd enthält; Sauerstoff wird durch das metallische Kupfer zurückgehalten, während Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe zu Kohlensäure verbrennen.

Der vom Sauerstoff befreite Stickstoff der Luft wird in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise über das in der Retorte auf Rotglut erhitzte Baryumcarbid geleitet und von diesem unter Bildung von Calciumcyanamid aufgenommen. Wichtig ist dabei die genaue Einhaltung der Temperatur, weil die Reaktion bei zu geringer Hitze nur träge verläuft, bei zu hoher Temperatur dagegen teilweise Zersetzungen eintreten. Die Reaktion ist eine exothermische; es tritt eine starke Temperaturerhöhung ein, welche bewirkt, daß bei zu langer Dauer der Reaktion auch ohne weitere Erhitzung von außen eine Stickstoffaufnahme bis zur totalen Umwandlung des Carbids erfolgt.

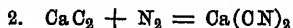
Der Verlauf der Reaktion ändert sich mit der Natur des verwendeten Carbids und der Höhe der Temperatur. Als Hauptprodukte entstehen die Erdalkalisalze des Cyanamids, z. B. Calciumcyanamid, CaCN_2 , und das normale Cyanid, was von der Beständigkeit dieser Produkte bei höherer Temperatur abhängig ist. Mit Calciumcarbid entsteht bei der Temperatur, bei der die Reaktion verläuft, nicht beginnt, fast ausschließlich Calciumcyanamid, bei niedrigerer Temperatur, bzw. Mischung mit der Temperatursteigerung verhindernden Zusätzen auch Calciumcyanid.

Baryumcarbid gibt bei Temperaturen, bei denen die Wirkung des Stickstoffs beginnt, Cyanid neben Cyanamid, bei etwas höheren Temperaturen Cyanamid und bei noch höheren Temperaturen, z. B. im elektrischen Ofen, fast nur Cyanid.

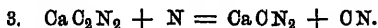
Der Verlauf der Reaktion ist noch nicht mit völliger Sicherheit aufgeklärt. Es wird angenommen, daß die Bildung des Cyanamids die primäre Reaktion ist und nach folgender Gleichung verläuft:



Es kann aber auch zunächst Cyanid nach der Gleichung

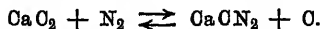


gebildet werden, das unter der Wirkung des Stickstoffs in Calciumcyanamid übergeht:



Es ist wahrscheinlich, daß beim Bildungsprozeß des Kalkstickstoffs diese Reaktionen nebeneinander herlaufen, da das Reaktionsprodukt oft mehr Stickstoff als nach Gleichung 1. möglich und stickstoffhaltige Kohle (Paracyan) enthält.

Die Reaktion ist eine umkehrbare und geht bei sehr hoher Temperatur wieder zurück:



Der Umkehrungspunkt liegt nach Caro bei 1360° unter Verwendung von geschmolzenem Carbid mit 82 Proz. Reingehalt und Erhalt eines Kalkstickstoffs von 21 Proz. Nach Caros Patent, D. R.-P. Nr. 212706, wirkt ein Zusatz von Fluoriden reaktionsbeschleunigend, ohne bei der Auslaugung, wie Chloride, zu stören.

Von großer industrieller Wichtigkeit ist der Umstand, daß sich unter Verwendung von Calciumcarbid fast kein, oder doch nur Spuren von Cyanid bilden. Dies ermöglicht die direkte Verwendung des Calciumcyanamids, dem man aus diesem Grunde den Namen „Kalkstickstoff“ beigelegt hat, als Pflanzennahrungsmittel, dessen Brauchbarkeit durch die Untersuchungen von Wagner, Gerlach, Grandeau, Liechti und anderen einwandfrei festgestellt worden ist, so daß es heute in die Reihe der Stickstoffdünger als ebenbürtig aufgenommen ist.

Beim Kalkstickstoffverfahren werden nach Caro pro Kilowattjahr 2 t Calciumcarbid, entsprechend 2,5 kg Stickstoff, im Großbetriebe erhalten, d. h. 5000 kg Stickstoff gebunden. Es sind demnach pro Tonne gebundenen Stickstoffs 2,7 HP-Jahr erforderlich oder unter Einrechnung alles übrigen Kraftbedarfs der Fabrikation laut Ausweis im Großbetriebe zur Herstellung des fertigen Produktes pro Tonne Stickstoff 3 HP-Jahre. Der Preis des im Kalkstickstoff fixierten Stickstoffs ist daher ein so niedriger, daß er auch bei den gegenwärtigen Preisen mit Chilesalpeter und Ammonsulfat in Konkurrenz treten kann.

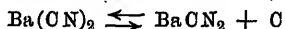
Das reine Calciumcyanamid enthält 50 Proz. Calcium, 35 Proz. Stickstoff und 15 Proz. Kohlenstoff; das technische Produkt, der Kalkstickstoff, kommt als feines, graues Pulver mit einem Gehalt von 20 bis 21 Proz. Stickstoff, also etwa 60 Proz. Calciumcyanamid in den Handel und zeigt daher den gleichen Stickstoffgehalt wie das Ammonsulfat des Handels. Sein wirksamer Bestandteil ist das Calciumcyanamid, dessen Struktur nicht sicher festgestellt ist, da es sich bei einigen Reaktionen im Sinne der Formel $\text{Ca}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$, bei anderen jedoch der Formel $\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}\text{Ca}$ verhält und daher sowohl als Calciumsalz des Cyanamids, wie des Diimids aufgefaßt werden kann. Auf Grund der Abbauerscheinungen durch Bakterien hält Löhne die Diimidformel für wahrscheinlicher. Daneben enthält das technische Produkt noch Harnstoff, carbaminsauren Kalk, Guanidin usw., die durch Einwirkung von Feuchtigkeit beim Lagern sich bilden.

Der Kalkstickstoff ist außer als Düngemittel noch vielseitiger anderer Verwendung fähig. Seine Verarbeitung auf Alkalicyanide ist bereits erwähnt. Seine Überführung in Ammoniak unter dem Einfluß von Wasserdampf beschreibt Caro¹⁾. Unter dem Namen „Ferrodur“ hat er sich als billiges und wirksames Eisenhärtungsmittel bestens bewährt. Das aus dem Kalkstickstoff hergestellte Cyanamid ist ein vorzügliches Rohmaterial zur Darstellung von Harnstoff, Guanidin u. dgl. Sein Polymerisationsprodukt, das Dicyandiamid und dessen Derivate finden Verwendung als gutwirkende Kühlmittel bei Schieß- und Sprengpulvern. Die Alkalisalze des Cyanamids lassen sich nach Caro mit Phenylglycin und dessen Derivaten zu Indigo kondensieren.

Nach dem D. R.-P. Nr. 197394 der Badischen Anilin- und Sodafabrik kann man Baryumcyanid aus Baryumcyanamid in der Weise erhalten, daß man letzteres bei Temperaturen unter 1200° mit kohlenstoffhaltigen Gasen (Kohlenwasserstoffen, Generatorgas u. dgl.) behandelt. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Umwandlung des nach dem Verfahren von Marguerite und Sourdeval stets neben dem Cyanbaryum entstehenden Cyanamidbaryums in Cyanid und wird in diesem Falle in der Weise aus-

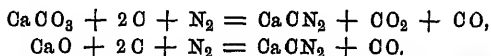
¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1577.

geführt, daß man das Reaktionsgemisch zunächst in üblicher Weise bei hoher Temperatur in ein Cyanid-Cyanamidgemisch überführt und hierauf während der Abkühlung die kohlenstoffhaltigen Gase einleitet. Der durch die Reaktionsgleichung



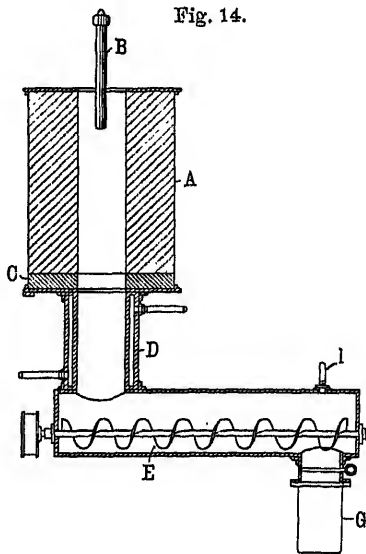
dargestellte Vorgang vollzieht sich hierbei vermöge der hohen Aktivität der aus Kohlenwasserstoffen u. dgl. abgeschiedenen Kohle im Sinne des Pfeiles von rechts nach links, während mit minder aktiver Kohle und bei hohen Temperaturen die Cyanidspaltung überwiegt.

A. Bonnington und H. Akens¹⁾ wollen Kalkstickstoff direkt aus den Komponenten unter Umgehung der Verwendung von Carbid nach folgender Reaktion gewinnen:



Um eine möglichst vollständige Bindung des Stickstoffs zu erzielen, muß das Gemisch von gebranntem Kalk und Koks mit Bindemitteln, wie Teer oder Pech, möglichst porös sein und zur Erniedrigung der Reaktionstemperatur wird ein Zusatz von Fluor- oder Chlorcalcium (Caro, s. o.) gemacht. Die Einwirkung des Stickstoffs erfolgt dadurch unterhalb der Temperatur für die Carbidbildung.

Zur Ausführung des Verfahrens benutzen die Erfinder den in Fig. 14 dargestellten Ofen. In der aus feuerfestem Material hergestellten Kammer A sind eine gewöhnliche Elektrode B und eine ringförmige Elektrode C angeordnet. Der Stickstoff durchstreicht die geheizte Mischung von oben nach unten und das gebildete Calciumcyanamid rutscht durch einen gekühlten Hals D in die Sammelrinne E, von wo es durch eine Transportschnecke nach dem Ausfall G geschafft wird.



Die Firma The Nitrogen Company in Ossining (Vereinigte Staaten) will Alkali-cyanide oder -cyanamide nach ihrem D. R.-P. Nr. 261508, 1910 in kontinuierlichem Betrieb unter Verwendung eines Reaktionsmetalles, wie Baryum, Lithium, Calcium, Strontium, Mangan, Aluminium u. dgl. herstellen, indem sie diese zunächst in Cyanide bzw. Cyanamide überführt und diese darauf mit Alkalimetall umsetzt. Dabei soll das Reaktionsmetallcyanid oder -cyanamid unter Verwendung eines nicht kristallinischen, äußerst fein zerteilten Carbids gewonnen werden, das bei einer Behandlung des Reaktionsmetalles mit kohlenstoffhaltigem Material, wie Holzkohle, Steinkohle, Koks, Kohlenwasserstoffgas, Brennöl, Ruß, Cyanide bei einer in der Regel unter 900° liegenden Temperatur, die also den Schmelzpunkt des Carbids nicht erreicht, entsteht.

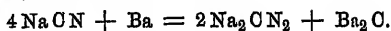
¹⁾ Amerik. Pat. 1021445, 1912.

Gleichzeitig mit dem Stickstoff wird der zur Bildung des Carbid's erforderliche Kohlenstoff in fein verteiltem Zustande in die schmelzflüssige Legierung von Reaktionsmetall, Alkalimetall und einem inerten Metall, z. B. Blei, in solchen Mengen kontinuierlich eingeführt, daß in ständigem Kreislauf Reaktionsmetallcarbid-, Reaktionsmetallcyanid bzw. -cyanamid, und aus diesem durch Umsetzung mit dem an der Oberfläche schwimmenden, spezifisch leichten

Alkalimetall wieder freies Reaktionsmetall und Alkalicyanid bzw. -cyanamid entstehen, welches letzteres sich an der Oberfläche abscheidet.

Zur Einleitung und Beschleunigung der Reaktion wird zweckmäßig etwas fertiges Alkalicyanid auf das Reaktionsgemisch gebracht. Das intermediär entstehende Carbid bildet sich in so außerordentlich fein verteilter Form, daß es durch den zugeführten Stickstoff gleichmäßig in Cyanid umgewandelt wird. Ist daher von vornherein schon etwas Alkalicyanid vorhanden, so wird die Synthese begünstigt.

Um Alkalicyanamide zu erhalten, wird die Menge des freien Kohlenstoffs entsprechend herabgesetzt, wobei z. B. bei Anwendung von Baryum als Reaktionsmetall folgender Vorgang sich abspielt:



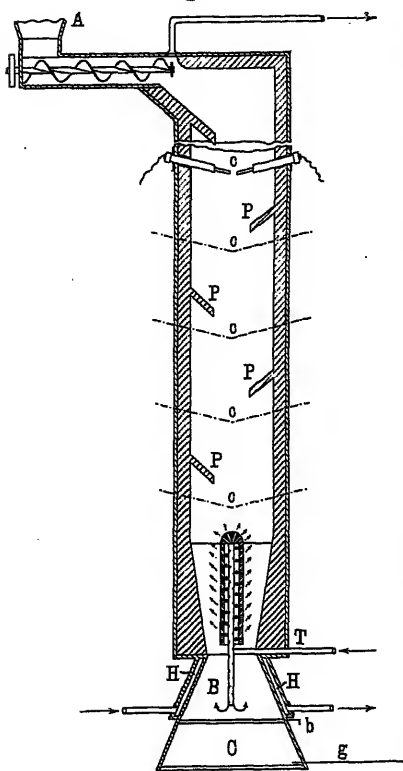
Einen Ofen zur kontinuierlichen Herstellung von Kalkstickstoff hat sich G. T. S. Marcel¹⁾ patentieren lassen. Das pulverförmige Calciumcarbid wird durch eine Schnecke aus dem Silo A, Fig. 15, mit regel-

barer Geschwindigkeit in den durch elektrische Flammenbogen oder Widerstandsstäbe geheizten Schachtofen gebracht und hier sein Fall durch die vorstehenden Platten P verzögert. Der Stickstoff wird unten bei T mit einem solchen Druck eingeführt, daß das herunterfallende Carbid die für die Umwandlung passende Geschwindigkeit erhält.

Der fertige Kalkstickstoff fällt in die Kühlkammer B und kann hier ohne Verlust durch die Schieber b und g entfernt werden. Der überschüssige Stickstoff wird am oberen Ende des Ofens zur Wiederverwendung abgeführt.

Die Produktion an Kalkstickstoff hat schon große Dimensionen angenommen; sie betrug im Jahre 1909 nach Pitaval²⁾ für Europa bereits 233 000 t und ist seither noch bedeutend gestiegen.

Fig. 15.



¹⁾ D. R.-P. Nr. 246 077, 1912. — ²⁾ Génie civile 1909, p. 305.

Viertes Kapitel.

Die Gewinnung von Cyanverbindungen aus Ammoniakstickstoff.

Im historischen Teil dieses Werkes haben wir gesehen, daß die ersten Beobachtungen über die Bildung von Cyanverbindungen aus dem Stickstoff des Ammoniaks bis ans Ende des 18. Jahrhunderts zurückreichen. Clouet erhielt 1791 Cyanammonium beim Glühen von Holzkohle im Ammoniakstrom, Desfosses Cyankalium auf dem gleichen Wege aus einem Gemenge von Pottasche und Kohle, und Zeise entdeckte 1824 die Synthese des Rhodan ammoniums aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. Diese Beobachtungen waren grundlegend für die Richtung und weitere Entwicklung der Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus Ammoniakstickstoff, die sich demnach entweder auf nassem oder feuerigem Wege abspielen.

Vorausgeschickt soll hier noch werden, daß die Synthesen von Cyanverbindungen aus dem Stickstoff des Ammoniaks für die Cyanindustrie von der größten Bedeutung geworden sind. Das Ammoniak bildet heute die fast souveräne Stickstoffquelle für alle in die Praxis eingeführten synthetischen Cyanidverfahren.

1. Synthese von Cyanverbindungen aus Ammoniakstickstoff auf nassem Wege.

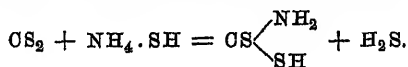
Das einzige hierher gehörige Verfahren betrifft die

Gewinnung
von Rhodaniden aus Ammoniak und Schwefelkohlenstoff.

Zeise¹⁾ hatte gefunden, daß beim Erwärmen von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in alkoholischer Lösung eine Reaktion im Sinne der folgenden Gleichung eintrat:



Die Reaktion blieb in Vergessenheit, bis zu Anfang der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts Rhodanverbindungen in der Färberei und im Zeugdruck größere Bedeutung erlangten. A. Gélis²⁾ war der erste, der sie zur Herstellung von Rhodankalium in die chemische Technik einführte. Sein Verfahren bestand darin, daß er Schwefelkohlenstoff und Schwefelammonium in passendem Verhältnis in der Kälte mischte, wobei folgende Reaktion eintrat:

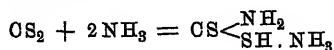


Die sich ausscheidende Dithiocarbaminsäure wurde durch Behandlung mit einer Lösung von Schwefelkalium in Rhodankalium übergeführt. Gélis zeigte ferner, daß es möglich ist, durch Schmelzen des trockenen Salzes mit Eisenspänen und Auslaugen der Masse mit Wasser daraus gelbes Blutlaugensalz zu gewinnen, das er auf der Londoner Weltausstellung von 1862

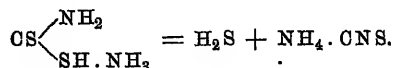
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 47, 36. — ²⁾ Wagners Jahresber. 1862.

ausstellte und ihm die Preismedaille eintrug. Infolge der leichten Zersetzbarkeit der Dithiocarbaminsäure war das Verfahren nicht ökonomisch und wurde bald wieder aufgegeben.

J. Tscherniac und H. Günsburg¹⁾ verbesserten das Verfahren unter Umgehung der Verwendung von Schwefelammonium und brachten es zuerst in St. Denis bei Paris und später in Hamburg in großem Maßstabe erfolgreich in Betrieb. Unter Verwendung von Ammoniak verläuft der Prozeß nach folgenden beiden Gleichungen:



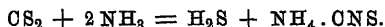
und



Zur Ausführung des Verfahrens dient die in den Fig. 16 und 17 dargestellte Apparatur.

In einem Papins-Kessel *A* (Fig. 16) aus Schmiedeeisen, innen emailliert und auf starken Druck berechnet, werden durch die Röhre *E* 100 Tle. Schwefelkohlenstoff und 200 Tle. Salmiakgeist von 25 Proz. Ammoniakgehalt gebracht. Der Kessel ist mit dem wirksamen, schraubenförmigen Rührer *D* versehen und am unteren Teile von dem Dampfmantel *B* umgeben, der durch Stützen *F* getragen wird und durch Stangen *G*, welche durch die Ringe *c* gehen, mit dem Papinschen Topf verbunden ist. Er wird auf 110° erwärmt, während der obere Teil durch zirkulierendes Wasser kühl gehalten wird. Die Folge dieser Anordnung ist eine während der ganzen Dauer des Prozesses anhaltende kontinuierliche Destillation des flüchtigen Schwefelkohlenstoffs von den heißen zu den gekühlten Teilen des Apparates, so daß die Mischung beständig und automatisch vor sich geht.

Nach drei- bis vierstündigem Erwärmen ist die Reaktion beendet und es sind Rhodanammonium und Schwefelwasserstoff im Sinne der folgenden Gleichung entstanden:



Wenn die Reaktion beendet ist, öffnet man den Hahn an Röhre *E*, worauf die Flüssigkeit durch den im Inneren des Kessels herrschenden Druck durch einen besonderen Kühler nach einem Gefäß getrieben wird, in welchem eine Trennung derselben vom nicht gebundenen Schwefelkohlenstoff vorgenommen werden kann.

Die vom Schwefelkohlenstoff befreite Flüssigkeit wird in einer Eindampfpfanne mit Dampfmantel durch indirekten Dampf von 125° so lange eingedampft, bis sie eine Temperatur von 120° aufweist. Sie wird darauf mit der erforderlichen Menge ungelöschten Kalkes in den Apparat Fig. 17 gebracht, um das Rhodanammonium in das Kalksalz überzuführen und gleichzeitig etwa die Hälfte des verwendeten Ammoniaks wiederzugewinnen. Der Apparat besteht aus zwei übereinander liegenden Kesseln *A* und *B*, die mit Rührern *F* versehen sind und die beide je zur Hälfte mit der Mischung aus Rhodanammonium und Kalk beschickt werden. Der untere Kessel wird beheizt und das sich entwickelnde Ammoniakgas steigt durch eine, in der

¹⁾ D. R.-P. Nr. 3199, 7079 und 16005.

Füllung des oberen Kessels liegende Schlange und gibt hier seine Wärme ab; das hier entwickelte Ammoniak geht durch das Rohr *D* in den unteren Kessel zurück, vereinigt sich hier mit dem in diesem entwickelten und durchläuft wieder den gleichen Weg. *G* ist die für beide Kessel gemeinschaftliche Feuerung.

Von Zeit zu Zeit wird das abgetriebene Ammoniakgas in einen besonderen Sättiger getrieben, der mit etwa 17proz. Salmiakgeistlösung beschickt ist. Man gewinnt hier wieder 25proz. Salmiakgeist, der in den Betrieb zurück-

Fig. 16.

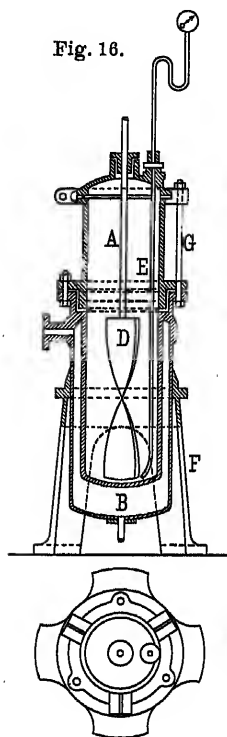
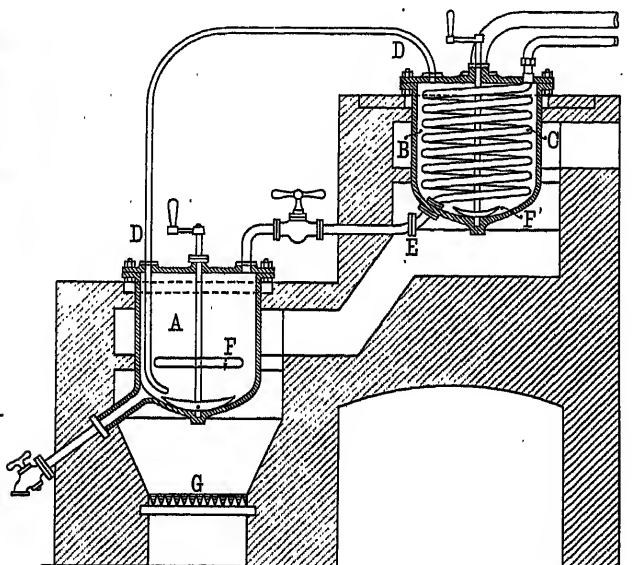


Fig. 17.



wandert. Sobald das Thermometer im unteren Kessel auf 115° gestiegen ist, wird die Flüssigkeit abgelassen und der Inhalt des oberen Kessels in den unteren überführt, während der obere Kessel mit neuer Mischung gefüllt wird. Auf diese Weise erzielt man einen ununterbrochenen Betrieb und gewinnt das ganze überschüssige Ammoniak.

Die weitere Verarbeitung der fertigen Lauge richtet sich nach dem Salz, das man herstellen will. Handelt es sich darum, Rhodanammonium als Handelsware herzustellen, so fällt die Destillation mit Kalk fort und man braucht nur die in der ersten Operation auf 125° eingedampfte Flüssigkeit auskristallisieren zu lassen, um ein ganz reines, schön kristallisiertes Salz zu erhalten. Zur Gewinnung von anderen Rhodansalzen, z. B. Rhodan-kalium, Rhodannatrium, Rhodanaluminium, wird die wie oben erhaltene Rhodan-calciumlösung mit Lösungen der kohlensauren oder schwefelsauren Salze der betreffenden Metalle umgesetzt, vom ausgeschiedenen Kalksalz befreit und durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht.

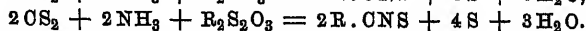
Das Verwendungsgebiet des Rhodanammoniums, wie der Rhodanverbindungen überhaupt, ist, wie schon mehrfach betont, ein sehr beschränktes. Rhodanverbindungen werden in größerem Maßstabe in der Regel auf begehrttere Cyanverbindungen, wie Cyanide und Ferrocyanide weiter verarbeitet; dazu ist deren Vorliegen in Form beständigerer Salze, wie der mit Alkali- und Alkalierdmetallen erforderlich. Es hat daher auch nicht an Vorschlägen gefehlt, solche Salze unter Umgehung der Zwischenbildung von Rhodanammonium auf direktem Wege herzustellen. Darauf laufen z.B. das Engl. Pat. 5354, 1891 und das D. R.-P. Nr. 72644 von Hood und Salamon hinaus.

Die British Cyanides Co.¹⁾ setzt dem Ammoniak-Schwefelkohlenstoffgemisch gleich von vornherein eine starke Base, vornehmlich Kalk zu. Sie bringt 100 bis 102 Tle. zu Pulver gelöschten Kalkes mit einem Gehalt von 72 bis 75 Proz. Kalkhydrat in einen mit Rührwerk versehenen Autoklaven mit Dampfmantel und läßt allmählich 17,5 bis 18 Tle. 7 bis 15proz. Salmiakgeist und darauf 76 Tle. Schwefelkohlenstoff unter beständigem Rühren hinzufießen. Nach Verschuß des Apparates wird die Temperatur gesteigert, bis ein Überdruck von 1 bis 2 Atm. entstanden ist. Die Reaktion beginnt und der Druck steigt selbsttätig auf etwa 6 Atm., um nach Vollendung der Reaktion wieder zu fallen. Erneute Dampfzufuhr führt den Umsatz zu Ende.

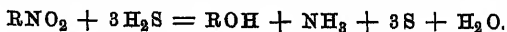
Im Autoklaven hinterbleibt eine wässrige Lösung von Rhodancalcium und Schwefelcalcium. Sie wird abgezogen und in geeigneten Wäschern mit Kalkofengasen behandelt; der entweichende Schwefelwasserstoff wird im Claus-Ofen auf Schwefel verbrannt oder in beliebiger anderer Weise zugute gemacht. Die vom ausgeschiedenen Kalk befreite Lösung von Rhodancalcium kann in bekannter Weise auf ein erwünschtes Rhodansalz verarbeitet werden.

Albright und Hood²⁾ verfahren in ähnlicher Weise, setzen aber dem Gemisch der Flüssigkeiten mit Kalk solche Mengen von gebrannter Magnesia zu, daß der gesamte freie Schwefelwasserstoff an Magnesia und nur das Rhodan an Kalk gebunden wird. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung zerfällt das Magnesiumsulfid in Schwefelwasserstoff und Magnesiumhydrat, das durch Filtration von der Lösung des Rhodancalciums getrennt werden kann. Das Verfahren teilt mit den vorigen das lästige Auftreten von Schwefelwasserstoff.

Um dies zu vermeiden, setzen Siepermann und Goldberg³⁾ dem Reaktionsgemisch vor der Behandlung im Autoklaven Sulfite oder Hyposulfite der Alkalien und alkalischen Erden zu, durch deren Anwesenheit der Schwefelwasserstoff zu freiem Schwefel reduziert wird:



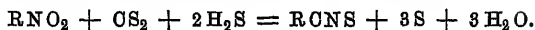
Görlich und Wichmann⁴⁾ bezwecken gleichfalls eine Abscheidung des Schwefels in freiem Zustande. Sie benutzen als Ammoniakquelle Natriumnitrid, das mit Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung zerfällt:



Das Ammoniak tritt hier also im Entstehungszustand in Reaktion und das Verfahren wird wie folgt ausgeführt: Man mischt 1 Mol. des Nitrits mit

¹⁾ D. R.-P. Nr. 81116. — ²⁾ Engl. Pat. 14154, 1894. — ³⁾ D. R.-P. Nr. 83454. — ⁴⁾ D. R.-P. Nr. 89811.

1 Mol. Schwefelkohlenstoff und 2 Mol. Schwefelwasserstoff, erhitzt im Autoklaven auf 150° und erreicht dabei folgenden Umsatz:



2. Synthesen von Cyanverbindungen aus Ammoniakstickstoff auf pyrogenem Wege.

Die auf diesem Wege zur Anwendung gebrachten Verfahren haben sich nach drei Richtungen hin ausgebildet. Die eine bedient sich der alten, schon von Clouet¹⁾ aufgefundenen, aber erst durch Langlois²⁾ richtig gedeuteten Reaktion von Ammoniak auf glühende Kohle zur Gewinnung von Cyanammonium, die zweite basiert auf der Beobachtung von Desfosses, betreffend die Bildung von Cyankalium beim Erhitzen von Pottasche-Kohlegemischen im Ammoniakstrom und arbeitet unter Benutzung anorganischer Basen, und die dritte endlich legt ihrem Verfahren die von H. Y. Castner aufgefundenen Reaktion von Ammoniak auf ein Gemisch von Alkalimetall und Kohle zugrunde.

A. Synthese

von Cyanverbindungen über das Cyanammonium.

Die Herstellung von Cyanammonium ist nie der Endzweck seiner technischen Gewinnung; bei den im nachfolgenden zu besprechenden Verfahren tritt es vielmehr stets nur als Zwischenprodukt auf, weil es keinerlei technische Anwendung findet. Es ist bezeichnend, daß sich die ersten Anfänge der technischen Verfahren auf diesem Gebiet aus dem alten Prozeß der Gewinnung von Blutlaugensalz aus tierischen Abfällen entwickelt haben.

Brunnquell³⁾ wollte das bei der damals üblichen Art der Verarbeitung tierischer Abfälle unvermeidlich und in größter Menge auftretende Ammoniak für den Cyanisierungsprozeß nutzbar machen. Im Gegensatz zu dem gebräuchlichen Verfahren der Verkohlung zur Erzielung einer möglichst stickstofffreien Kohle suchte er diese unter Verwendung der Stoffe im getrockneten Zustande und Zusatz von Kalk so zu führen, daß möglichst aller Stickstoff der Materialien in Form von Ammoniak ausgetrieben wurde. Die entstehenden ammoniakalischen Gase und Dämpfe führte er durch ein System von Schamotterröhren, die mit zerkleinerter Holzkohle angefüllt waren und in einem Ofen zur hellen Rotglut erhitzt wurden.

Zur Absorption des die Röhren verlassenden cyanammoniumhaltigen Gases bediente er sich eines aus Eisenblech hergestellten Etagenwäschers mit einer Reihe übereinander angebrachter, unten zackenförmig ausgesparter Tauchglocken von 6 Fuß Länge, 2 Fuß Breite und 8 Zoll Höhe, die die Gase hintereinander passieren mußten. Als Waschflüssigkeit benutzte er eine Lösung von Eisenvitriol, mit der die Wäscher angefüllt wurden. Nach jeweiliger Sättigung wurde der Inhalt der Wäscher abgezogen, filtriert und der Rückstand durch Kochen mit Pottasche in Blutlaugensalz übergeführt. Die Lösung lieferte beim Eindampfen zur Kristallisation brauchbares schwefelsaures Ammoniak.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 11, 30, 1791. — ²⁾ Jahresber. 22, 84. — ³⁾ Vgl. Wagner, Theorie und Praxis der Gewerbe 1, 455 f.

Wagner spricht dem Verfahren den Vorzug der Arbeits- und Brennstoffersparnis gegenüber dem alten Verfahren zu, es hat aber nach Fleck¹⁾ wegen technischer Schwierigkeiten, hohem Brennstoffbedarf und geringer Ausbeute keinen Eingang in die Technik gefunden.

Das Problem der Überführung des Ammoniaks in Cyanammonium beschäftigt später Bueb und Bergmann²⁾ im wissenschaftlichen Sinne. Bueb hatte gefunden, daß beim Erhitzen von Holzkohle im Ammoniakstrom bei 800° 4 Proz., bei 1000° 24 Proz. des Ammoniaks in Cyan übergehen, und unter Benutzung eines Ammoniak-Leuchtgasgemisches bei 1150 bis 1180° sogar 60 Proz. Cyan gebildet wurden, während je 20 Proz. desselben unzersetzt blieben oder in Stickstoff und Wasserstoff zerfielen. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde von Bergmann festgestellt, daß die Intensität der Cyanbildung sowie die Zersetzung des Ammoniaks mit fallender Geschwindigkeit des Gasstromes steigt, was offenbar mit der längeren Berührungsdauer des Ammoniaks mit der glühenden Kohle im Zusammenhang steht.

Es wurde ferner gefunden, daß auch die Gegenwart des aus Leuchtgas und Pentandämpfen gebildeten, naszierenden Kohlenstoffs auf die Cyanbildung ohne Einfluß ist; ebenso erwies sich ein Zusatz von Kohlenoxyd, Generatorgas und Gemischen von Stickstoff und Wasserstoff ohne günstigen Erfolg. Je höher der Prozentsatz des Gasgemisches an diesen Kohlenwasserstoffen war, um so mehr Ammoniak blieb unzersetzt.

Weitere Versuche von D. Lance³⁾ decken sich im wesentlichen in ihren Resultaten mit denen von Bergmann und ergaben in Übereinstimmung damit, daß die besten Cyanausbeuten bei etwa 1100° unter Verwendung von stark verdünntem Ammoniak erhalten werden.

An die technische Verwertung der Reaktion wurde erst viel später wieder herangetreten. Schulte und Sapp⁴⁾ wollen ein Gemisch von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen über glühende Holzkohle leiten und das entstandene Cyanammonium durch Kalilauge absorbieren.

Sie haben zur Ausführung des Verfahrens einen besonderen Cyanofen konstruiert, der durch die Fig. 18 bis 20 dargestellt wird, und in der Hauptsache aus dem mit Schamotte *B* ausgemauerten Blechzylinder *A* mit dem Gewölbe *C* besteht. Die den Kohleschacht *D* bildenden Zwischenwände *NN* teilen den Ofen in zwei Hälften, die ihrerseits durch je eine Anzahl von Vertikalzügen *EE* ausgesetzt sind. Der Kohleschacht *D* wird unten durch den Rost *M* abgeschlossen und kann oben bei der Füllöffnung *k* durch Schieber *e* abgesperrt werden. Er steht unten bei *L* mit der einen Hälfte des Ofens in Verbindung.

Nachdem Schacht *D* mit Holzkohle beschickt und oben und unten verschlossen ist, werden durch Stützen *G* Heizgase irgend welcher Art in den Feuerraum *F* eingeführt und in Brand gesetzt. Die Flamme steigt in den Vertikalzügen *E* der einen Ofenhälfte in die Höhe, um in den Zügen der anderen Hälfte nach unten zu fallen und durch den Stützen *H* zu entweichen. Sobald die erforderliche Temperatur im Inneren des Ofens erreicht ist, wird die Heizung durch Absperrn der Ventile bei *G* und *H* unterbrochen und

¹⁾ Fabrikation chemischer Produkte aus tierischen Abfällen, 1878, S. 177. —

²⁾ Journ. f. Gasbel. 1896, S. 117 u. 140 f. — ³⁾ Compt. rend. 124, 819. — ⁴⁾ D. R.-P. Nr. 75 883.

durch den Stutzen *J* das Gemisch von Ammoniak und Kohlenwasserstoff in den Ofen eintreten gelassen, welches jetzt den umgekehrten Weg wie die Feuer-gase durch dessen Inneres zurücklegt und bei geöffnetem Schieber *e* durch *K* den Ofen verläßt. Auf dem Wege durch die glühende Kohle gehen die in den Zügen *E* hocherhitzten Gase in Cyanammonium über, das bei *K* von einer Rohrleitung aufgenommen und durch Wäscher mit Kalilauge geführt wird. Nach Abgabe ihres Gehaltes an Cyanwasserstoff kehren die Gase wieder in den Prozeß zurück. Um den Betrieb zu einem kontinuierlichen zu gestalten, stehen stets zwei derartiger Öfen in Betrieb, von denen der eine angeheizt wird, während der andere in Reaktion steht.

Das Verfahren scheint sich nicht dauernd in den Betrieb eingeführt zu haben. Bertelsmann¹⁾ vermutet, daß ein beträchtlicher Teil des Ammoniaks

Fig. 18.

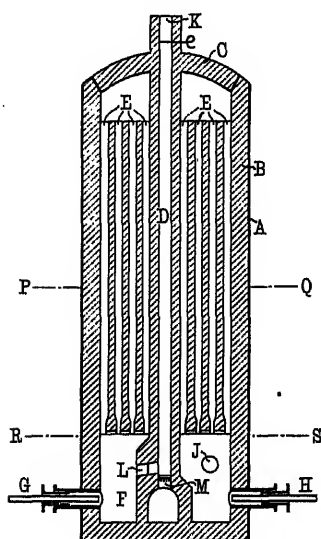


Fig. 19.

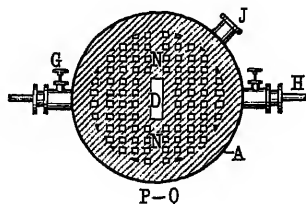
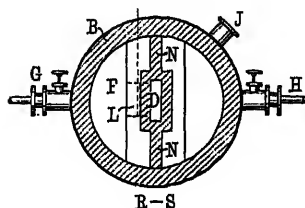


Fig. 20.



beim Durchziehen der hocherhitzten Kanäle zerstört wird und für die Reaktion verloren geht. Er empfiehlt, nur die Kohlenwasserstoffe vorzuwärmen und das Ammoniak bei *M* direkt einzuführen.

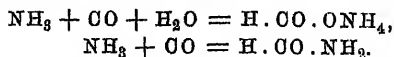
Man hat auch eine Cyanisierung des Ammoniakstickstoffs unter Verwendung des Kohlenstoffs in Form von flüchtigen Verbindungen angestrebt; schon das zuletzt erwähnte Verfahren bedient sich zum Teil der Kohlenwasserstoffe. Berthelot²⁾ hatte gefunden, daß Kohlenoxyd von Ätzalkalien in Gegenwart von Wasser unter Bildung von ameisensaurem Ammoniak absorbiert wird, eine Reaktion, die bekanntlich heute industriell zur Herstellung von Ameisensäure verwertet wird. Die gleiche Reaktion hat man dabei unter Verwendung von Ammoniak an Stelle des Alkali vorausgesetzt.

De Lambilly³⁾ will ein Gemisch von Ammoniak, Kohlenoxyd und Wasserdampf bei 80 bis 150° über Holzkohlen, Knochenkohlen und andere Kontakt-

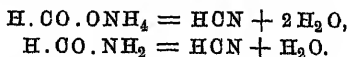
¹⁾ Techn. d. Cyanverb. S. 127. — ²⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 61, 463. —

³⁾ D. R.-P. Nr. 78 578.

substanzen führen, wobei folgende Reaktionen eintreten sollen:



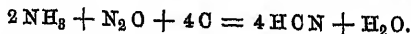
Bei nochmaligem Überleiten des Gases über die Kontaktsubstanz bei etwa 210° sollen dann das gebildete Ammoniumformiat und Formamid im Sinne folgender Gleichungen in Cyanwasserstoff übergehen:



In ähnlicher Weise leitet Woltereck¹⁾ ein Gemisch von Ammoniak, Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff (Wassergas) über platinierter Bimsstein und erhält ein Gemisch von Cyanwasserstoff und Cyanammonium, das in üblicher Weise weiter verarbeitet wird. Mactear²⁾ erhitzt eine Kammer aus Schamottetöhrren, die mit Bimsstein, Holzkohle u. dgl. gefüllt sind, auf 980 bis 1090° durch elektrische Widerstände und leitet ein Gemisch von 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Kohlenoxyd oder trockenem Generatorgas ein, wobei die Gegenwart von Kohlensäure vermieden werden muß. Die Reaktionsgase enthalten Cyanammonium, werden gekühlt und durch Kalilauge in Ammoniak und Cyankalium übergeführt, welch letzteres durch Verdampfen der Lösung und Einschmelzen des Rückstandes in brauchbarer Form gewonnen wird.

Wird nach H. Jackson und D. Northall-Laurie³⁾ ein Gemisch von Kohlenoxyd und Ammoniak der stillen elektrischen Entladung, dem elektrischen Funken oder hochgespanntem Strom ausgesetzt, so entsteht unter Abspaltung von Wasserstoff cyansaures Ammoniak: $\text{CO} + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{CNO} + \text{H}_2$. Wenn die Temperatur steigt, geht das Salz in Harnstoff über. Die besten Ausbeuten werden bei Anwendung erhitzter Platinspiralen, platinierter Asbests oder dem Funken einer gewöhnlichen Induktionsröhre erhalten, während stille Entladung und hochgespannter Strom die Bildung komplizierter Cyanverbindungen begünstigen.

Roeder und Grünwald⁴⁾ leiten ein Gemisch von Ammoniak- und Stickoxydulgas über hellrotglühende Holzkohlen, wobei folgende Reaktion eintreten soll:



Das blausäurehaltige Gas wird über glühende Pottasche oder Soda geleitet, wobei die Kohlensäure ausgetrieben und Cyanalkali in reiner Form gebildet wird.

Von den besprochenen Verfahren hat wohl keines Eingang in die Technik gefunden; sie verdienen aber, wie Bertelsmann (a. a. O. S. 180) ausführt, um deswillen ein größeres Interesse, weil das Cyan bei der Kohledestillation wohl zum weitaus größten Teil der ihnen zugrunde liegenden Reaktion seine Entstehung verdankt.

B. Synthese von Cyanverbindungen unter Mitwirkung anorganischer Basen.

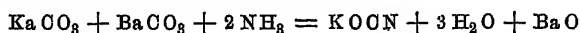
Die ersten Versuche in dieser Richtung reichen sehr weit zurück; wir haben gesehen, daß es bereits Scheele⁵⁾ gelungen war, durch Schmelzen eines Gemisches von Pottasche und Kohle (durch Glühen von Weinstein erhalten)

¹⁾ D. R.-P. Nr. 151180. — ²⁾ Engl. Pat. 5087, 1899. — ³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, S. 545. — ⁴⁾ D. R.-P. Nr. 132909. — ⁵⁾ Opusc. 2, 148.

mit Salmiak Cyankalium herzustellen. Später zeigte Desfosses¹⁾, daß man das gleiche Resultat erzielt, wenn man Ammoniakgas über das erwähnte glühende Gemisch leitet.

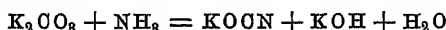
Readman²⁾ hat wohl die ersten größeren Versuche hierüber angestellt. Er imprägnierte Holzkohle mit Kali-, Natron-, Baryt- oder Calciumhydrat und brachte dieselbe in Mischung mit Eisenfeilspänen in einem eisernen Rohr unter Durchleiten eines Ammoniakstromes zur Rotglut. Beim Auslaugen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhielt er eine Lösung von Blutlaugensalz, deren Gehalt er ermittelte und feststellte, daß eine nahezu quantitative Überführung des Ammoniaks in Cyan auf diesem Wege möglich ist.

Mit Versuchen in gleicher Richtung beschäftigte sich dann Siepermann in größerem Maßstab. Sein im Jahre 1886 entnommenes erstes Patent, D. R.-P. Nr. 38 012, betraf die Herstellung von Alkalicyanaten und Alkalicyaniden und bestand darin, daß man auf ein trockenes Gemisch von Alkali- und Baryumcarbonat bei dunkler Rotglut einen Strom von reinem Ammoniakgas einwirken ließ, wobei sich nach der Gleichung:

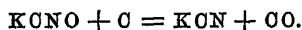


unter Wasserabspaltung Alkalicyanat und Baryumoxyd bildete. Ersteres wurde der Reaktionsmasse durch Extraktion mit Alkohol entzogen.

Zur Herstellung von Alkalicyaniden wurde nach dem gleichen Patent ein Gemisch von Kohle und Alkalicarbonat der Wirkung des Ammoniaks bei dunkler Rotglut ausgesetzt. Dabei sollte nach der Formel:



Alkalicyanat entstehen. Wurde darauf das Reaktionsprodukt auf helle Rotglut erhitzt, so sollte die Reduktion des Cyanats durch Kohle auf folgende Weise vor sich gehen:



Der Schmelze wurde das Cyanid gleichfalls durch Alkohol entzogen und die Mutterlauge wurde auf Blutlaugensalz verarbeitet.

Für die Ausführung des Verfahrens diente nach einem späteren Patent von Siepermann, Grüneberg und Flemming³⁾, der in Fig. 21 u. 22 abgebildete Apparat. Die senkrecht in dem Ofenraum *B* errichteten Retorten *A* stehen paarweise nebeneinander und ragen unten auf eine gewisse Länge aus dem Mauerwerk hervor, um in den gemeinschaftlichen eisernen Kühlkasten *D* zu münden. Sie endigen oben in die trichterartige Erweiterung *F*, durch welche die Beschickung mit alkalisierter Kohle eingebracht wird. An den Deckeln dieser trichterartigen Öffnungen sind gußeiserne T-Stücke angebracht, die bis ins Innere der Retorte hineinragen und zur Ableitung der entstehenden Gase, Kohlenoxyd und Wasserdampf, durch das gemeinschaftliche Rohr *K* dienen. Durch die oberen Öffnungen der T-Stücke werden die engen Ammoniakleitungsrohre, die in Stopfbüchsen *L* verschiebbar sind, ins Innere der Retorte eingeführt und so weit vorgeschoben, daß sie an der Reaktionszone, d. h. derjenigen Stelle münden, wo die helle Rotglut in die dunkle übergeht. Die Befuerung der Retorten geschieht von der als Treppenrost- oder Generatorfuerung ausgebildeten Feuerstelle *G* und der Heizraum *B* wird

¹⁾ Journ. Pharm. 14, 280. — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 8, 757. — ³⁾ D. R.-P. Nr. 51 562, 1889.

durch die Zunge *H* in zwei Teile getrennt, deren unterer, der Feuerstelle am nächsten gelegene, zur hellen Rotglut gebracht wird, während der obere nur dunkle Rotglut erreicht. Die Feuergase umstreichen noch die rotierende

Fig. 21.

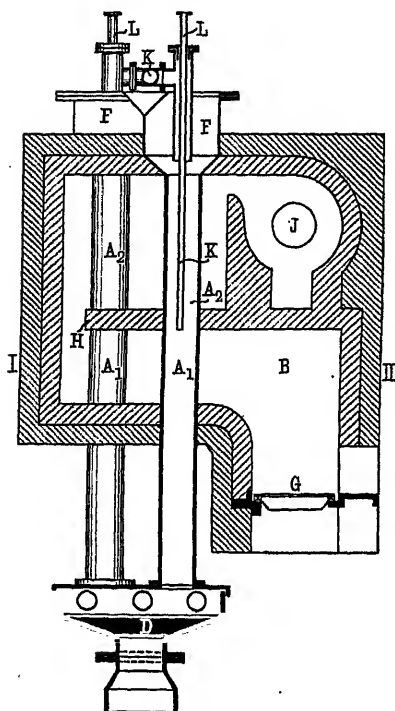
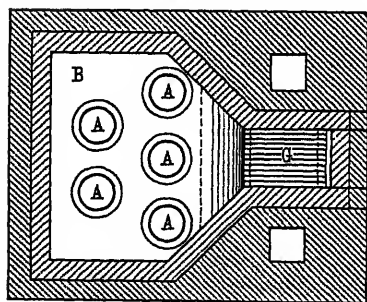


Fig. 22.



Trockentrommel *J*, welche dazu dient, das mit konzentrierter Pottaschelösung getränkte Kohlenklein zu trocknen und vorzuheizen.

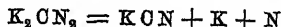
Die fertige Schmelze wird beständig am Kühlkasten *D* abgezogen und durch eine Transportschnecke in geschlossene Behälter gebracht. Nach erfolgtem Abkühlen wird sie systematisch nach dem Shankschen Prinzip ausgelaut, wobei Lösungen mit einem spezifischen Gewicht von etwa 1,4 erhalten werden. Nach D.R.-P. Nr. 133 259 erfolgt die Auslaugung unter Luftabschluß, wodurch sich die Ausbeuten an Cyanid um 20 bis 30 Proz. erhöhen. Aus der Lösung wurde anfangs das Cyankalium durch Zusatz von fester Pottasche in Form eines feinen Kristallpulvers gefällt und die Mutterlauge wieder zur Alkalisierung neuer Mengen von Kohle verwendet, während man sie später in Vakuumapparaten bis zur Kristallhautbildung eindampfte. Durch Niederschmelzen in eisernen Tiegeln wurde es in erwünschter Form erhalten.

Das Verfahren wird von der Firma Staßfurter Chemische Fabrik, vorm. Vorster und Grüneberg in großem Maßstabe ausgeführt und liefert noch heute einen namhaften Anteil des Weltbedarfs an Alkalicyaniden.

Der Prozeß ist von J. Pflieger¹⁾ eingehend studiert worden und verläuft im Gegensatz zu Siepermanns Interpretation in etwas anderem Sinne. Die Reduktion des Kaliumcyanats durch Kohle hält Pflieger aus thermochemischen Gründen für ausgeschlossen. Dagegen bildet sich aus 2 Mol. Kaliumcyanat bei 820 bis 825° unter Austritt von Kohlensäure Dikaliumcyanamid nach der bekannten Reaktion

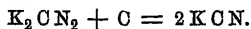


wobei gleichzeitig das entstehende Cyanamid wie folgt zerfällt:



¹⁾ Vgl. F. Roessler, Cyan unter besonderer Berücksichtigung der synthetischen Cyanidverfahren. Ber. d. internat. Kongr. f. angew. Chem., Berlin 1903.

und ein anderer Teil des Cyanamids durch die vorhandene Kohle im folgenden Sinne umgesetzt wird:



Das in Freiheit gesetzte Kalium vereinigt sich wohl im Entstehungszustand mit Kohlensäure zu Carbonat, während der beim Zerfall des Cyanamids auftretende Stickstoff verloren geht und eine wohl unvermeidliche Quelle des Ammoniakverlustes bei diesem Prozeß darstellt.

Die Staßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster und Grüneberg hat das Verfahren unter der Leitung ihres Direktors Dr. S. Zuckschwerdt nach allen Richtungen hin weiter ausgebildet und zu technischer Vollkommenheit gebracht. Für das Tränken der Kohle mit Pottasche, das Auslaugen der fertigen Schmelze, das Verdampfen der Laugen wurden Anlagen geschaffen, wie sie in ähnlichem Umfang nur die Kali- und Zuckerindustrie aufzuweisen haben. Die Cyanisierungsöfen wurden unter Beibehaltung des schon von Siepermann, Flemming und Grüneberg adoptierten Mondschen Grundprinzips (vgl. S. 106, Fig. 10 u. 11) auf einen Zustand großer technischer Durchbildung gebracht.

Das Eindampfen der Laugen vollzieht sich, wie erwähnt, im Vakuum bis zur Kristallisation. Man erhält das Cyankalium in Gestalt eines feinen Kristallpulvers, das sich von der Mutterlauge leicht trennen läßt. Die letztere enthält noch beträchtliche Mengen von Cyankalium neben Kaliumcyanat und Pottasche in Lösung. Ihre Verarbeitung machte anfänglich große Schwierigkeiten, die aber durch das D. R.-P. Nr. 125 572 der Staßfurter Chemischen Fabrik vorm. Vorster und Grüneberg als vollkommen beseitigt gelten dürfen. Danach wird die Lauge im Vakuum annähernd zur Trockne eingedampft und der erhaltene Kristallbrei mit einer nur zur Lösung der vorhandenen Pottasche genügenden Wassermenge in einem Rührwerk bei nicht über 60° eingemaischt. Der von der Lösung in Zentrifugen getrennte Rückstand besteht jetzt nur noch aus Cyankalium und Kaliumcyanat.

Um auch diese voneinander zu trennen, wird der Rückstand ein zweites Mal im Rührwerk mit wenig Wasser, diesmal aber bei einer Temperatur von — 18 bis höchstens + 5° behandelt. Dabei geht nur das Cyankalium in Lösung, während das cyansaure Salz in Form eines weißen Kristallpulvers zurückbleibt.

Durch Niederschmelzen des pulverförmigen Cyankaliums in eisernen Kesseln, Ausgießen der flüssigen Masse in Formen und Zerschlagen nach dem Erkalten erhält man es in der handelsüblichen Form von unregelmäßigen, glasharten Stücken von weißer Farbe, an den Rändern porzellanartig durchscheinend. Um den Schmelzprozeß zu umgehen, hat man versucht, das Kristallpulver durch hohen hydraulischen Druck zu verfestigen, erhielt aber nur wenig haltbare Briketts. Dagegen lassen sich nach dem D. R.-P. Nr. 129 863 sehr widerstandsfähige Briketts aus einem Gemisch von Cyannatrium- und Cyankaliumkristallpulver leicht herstellen. Cyannatrium kristallisiert mit 2 Mol. Kristallwasser; die genannte Firma hat gefunden¹⁾, daß man aus einer Mischung im Verhältnis von 2 KCN : 2 NaCN ein wasserfreies Produkt erhält, das nach Verdampfen des Wassers sich leicht brikettieren läßt. Für die Verwendung der Alkalicyanide ist es meist gleichgültig, ob das Cyan an Kalium oder Natrium gebunden ist. Da das Cyankalium nur 40, das

¹⁾ D. R.-P. Nr. 130 284.

Cyannatrium dagegen über 53 Proz. Cyan enthält, bietet die Herstellung dieser Briketts den Vorteil der Frachtersparnis beim Transport in ferne Länder.

Man muß zugestehen, daß das geschilderte Verfahren in seiner heutigen Form in allen Einzelheiten aufs beste durchgearbeitet ist. Gleichwohl besitzt es gewisse Eigentümlichkeiten, die den Prozeß komplizieren und eine Vereinfachung als wünschenswert erscheinen lassen. Das Alkalisieren der Kohle, das man bei früheren ähnlichen Verfahren unter Gefahr des Zusammenbackens und fortwährender Verstopfung der Öfen durch einfaches Mischen von Kohle mit Alkalicarbonaten bewerkstelligte, wird hier zur Ermöglichung eines ungestörten kontinuierlichen Betriebes, allerdings mit großem Erfolg, auf dem Wege der Tränkung mit konzentrierten Lösungen erreicht, wozu umfangreiche Einrichtungen erforderlich sind. Und da das Reaktionsgemisch aus den gleichen Gründen in den Öfen nicht zum Schmelzen kommen darf, ist auch der das Verfahren komplizierende und verlustbringende Auslaugungs- und Verdampfungsprozeß nicht zu umgehen. In seinem erwähnten Bericht führt Roessler aus, daß die Ausarbeitung des Verfahrens in eine Zeit fiel, wo der Erlös für Cyanid noch etwa doppelt so hoch als heute stand. Nur dadurch war man in der Lage, die ohne Zweifel außerordentlich hohen Kosten für die Versuchsarbeiten zu tragen und weiterhin durch rechtzeitige Abschreibung der umfangreichen Apparatur des Verfahrens dauernd konkurrenzfähig zu bleiben.

Solche Erwägungen haben Beilby auf den Gedanken gebracht, die Verarbeitung der cyanisierten Massen auf nassem Wege durch komplizierte und verlustbringende Verfahren zu umgehen und schon direkt in der Schmelze ein möglichst reines, handelsfähiges Cyanid zu erzeugen. Dazu war es nötig, das Ammoniak nicht wie bei dem vorbeschriebenen und anderen bekannt gewordenen Verfahren auf eine poröse und unschmelzbare Mischung von Kohle und Alkali einwirken zu lassen, sondern auf ein geschmolzenes, möglichst dünnflüssiges Gemisch derselben, welches der eingeleitete Ammoniakstrom ohne Schwierigkeiten passieren konnte. Sein Verfahren ist ihm unter D. R.-P. Nr. 74 554 patentamtlich geschützt worden und es hat gleichfalls der Erfahrung vieler Jahre bedurft, um es in allen Einzelheiten für eine günstige Ausnutzung des Ammoniaks sowie eine geringe Abnutzung der erforderlichen Apparatur durchzubilden. Dabei kamen ihm gleichfalls die günstigen Verhältnisse des damaligen Cyanidmarktes zugute.

Während man sich bei dem vorbesprochenen Verfahren mit großem Vorteil der unverwüstlichen Schamotteretorten bedienen kann, war man hier des geschmolzenen Alkalis halber genötigt, eiserne Gefäße zu verwenden. Die für das Schmelzen derselben in Frage kommenden Temperaturen sind aber so hohe (für Pottasche z. B. 830°), daß ein rascher Verschleiß derselben zu befürchten stand. Auch aus anderen Gründen mußte Vorsorge getroffen werden, die Reaktionstemperatur so niedrig als möglich zu bemessen, um größeren Ammoniakverlusten durch Zersetzung vorzubeugen. Daher arbeitet Beilby unter Zusatz eines Flußmittels zur Schmelze, wozu sich Cyankalium am besten eignet. Als vorteilhaft hat sich ein Gemisch erwiesen, bestehend aus 20 Tln. Cyankalium, 55 bis 60 Tln. Pottasche und 20 bis 25 Tln. Kohle, dessen Schmelzpunkt so niedrig liegt, daß die oben erwähnten Nachteile beseitigt werden.

Zur Ausführung des Verfahrens hatte Beilby zwei Wege vorgesehen; nach dem einen ließ er das Ammoniakgas in der Reaktionsschmelze in Blasen aufsteigen, nach dem anderen wurde es über die in flacher Schicht mit

möglichst großer Oberfläche ausgebreitete Masse hingeleitet. In beiden Fällen wurde das Gemisch nach Maßgabe der fortschreitenden Cyanidbildung immer dünnflüssiger und wurde nach und nach mit neuen Zusätzen des Gemisches versehen, bis die Apparate so weit gefüllt waren, daß eine Entfernung der Schmelze nötig war. Sie wurde durch Absitzenlassen oder Filtrieren gereinigt und in Formen erstarren gelassen.

Bei der in den Öfen herrschenden hohen Temperatur führten die Abgase erhebliche Mengen von Cyaniddämpfen mit, die in Kühlkammern kondensiert wurden, bevor die Gase zur Gewinnung des Ammoniaks die Sättigungskästen durchzogen.

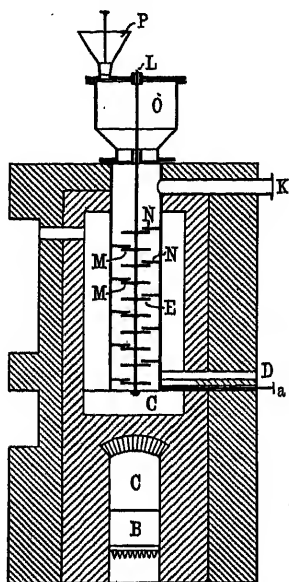
Beilby hat verschiedene Apparate zur Ausführung seines Verfahrens angegeben. Der erste Apparat, Fig. 23, bestand aus einem in einem Ofenschacht aus feuerfestem Material eingebauten gußeisernen Schmelzkessel *E* in der Feuerung *BC* mit Fülltrichter *O* und Beschickungsvorrichtung *P*. Am Boden befinden sich die durch Pfropfen verschließbaren Abstichöffnungen *a* und in kleiner Entfernung darüber das Ammoniakzuleitungsrohr *D*. Seitlich vom Fülltrichter *O* entweichen bei *K* die Reaktionsgase. Im Inneren der Retorte steht die Welle *L* mit Siebscheiben *M*, die von den Abstreichern *N* rein gehalten werden.

Beim Betrieb des auf die erforderliche Temperatur gebrachten Ofens fällt das trockene Reaktionsgemisch aus dem Fülltrichter *O* auf die Siebscheiben *M*, die es nacheinander von oben nach unten passiert, indem ihm gleichzeitig ein Strom von Ammoniakgas von unten nach oben entgegengeführt wird. Je weiter die Schmelze bei sorgfältig regulierter Geschwindigkeit der Welle *L* nach Maßgabe der Cyanidbildung nach unten gelangt, desto dünnflüssiger wird sie und kann von Zeit zu Zeit durch die Stichlöcher *a* abgezogen und durch Filtrieren von Kohle befreit werden. Bei nicht vollständig erreichter Umsetzung muß die Schmelze noch ein zweites Mal den Ofen unter Ammoniakzufuhr passieren.

Bei weiterer Ausbildung des Verfahrens nahm Beilby Abstand von der Verwendung bewegter Teile in seinem Ofen. Er ersetzte die rotierenden Siebplatten durch paarweise angeordnete Siebschalen, die mit den konkaven Seiten gegeneinander angeordnet waren. Das vorgedarrte Reaktionsgemisch wurde dem Ofen aus einem höherstehenden Schmelzgefäß kontinuierlich zugeführt und der Verlauf der Reaktion war der gleiche wie beschrieben. Nach Angabe der Patentschrift wurde nach dem Verfahren in der ersten Zeit ein Cyankalium von etwa 70 Proz. erhalten, das heutigen Anforderungen nicht mehr genügen würde.

Das Verfahren wird seit 1892 von der Cassel Gold Extracting Company in Glasgow ausgeführt und das danach hergestellte Cyankalium trat im genannten Jahre nach Beilby¹⁾ zum ersten Male als Konkurrent des

Fig. 23.



¹⁾ J. of Gas Light. 88, 36 f., 1903.

aus Ferrocyankalium hergestellten Produktes auf. Das auf diesem Wege erhaltene Cyankalium soll 1899 bereits die Hälfte der gesamten europäischen Produktion betragen haben.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß der Reaktionsverlauf bei dem Beilbyschen Verfahren der gleiche ist, wie er von Pflieger für den Siepermannschen Prozeß erkannt worden ist. Pflieger¹⁾ hat denn auch, allerdings unter Preisgabe des kontinuierlichen Betriebes, das Verfahren auf eine andere Basis gebracht. Er vermeidet von vornherein die Verwendung komplizierter Schmelzgefäße, sowie eines Flußmittels und führt die Operation in einem gewöhnlichen eisernen Schmelzkessel aus. Er erzielt dadurch nahezu die theoretische Ausbeute an Cyanid in einer einfachen Operation.

Man schmilzt in einem Stahltiegel mit gut schließendem Deckel und Abzug 1000 kg Pottasche nieder und setzt dem Schmelzfluß 100 kg fein gemahlene Kohle zu. Das ist nur ein Teil der auf das Gewicht der Pottasche erforderlichen Kohle und man setzt den Rest in kleinen Portionen mit dem Fortschreiten der Cyanidbildung zu. Auf diese Weise wird die Verwendung eines besonderen Flußmittels überflüssig. Bei 900° gerät der Inhalt des Tiegels in Fluß und man leitet durch ein am Deckel des Kessels angebrachtes Rohr Ammoniakgas unter einem Überdruck von $\frac{1}{3}$ Atm. in raschem Strome ein. In dem Maße, als die Cyanidbildung fortschreitet, geht die anfänglich schwarze Farbe der Schmelze in Grün bis Weiß über und in gleichem Maße wird neue, feingepulverte Kohle eingeführt, derart, daß man sie aus einem besonderen Gefäß durch den Ammoniakstrom mit einblasen läßt. Dadurch vermeidet man ein Zähflüssigwerden der Schmelze durch einen jeweiligen Überschuß an Kohle und Abkühlen derselben unter 900°.

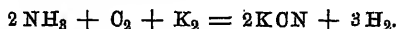
Nach zweistündigem Einblasen von Ammoniak ist die Reaktion beendet und die Schmelze in Cyankalium verwandelt. Die Vollendung der Reaktion erkennt man an dem Verschwinden brennbarer Gase, Wasserstoff und Kohlenoxyd am Ausgang des Abgasrohres. Im Tiegel bleibt reines Cyankalium zurück, das zuweilen durch geringe Mengen von Kohle grau gefärbt ist. Durch Filtration in feurigflüssigem Zustande über schwammiges Eisen wird es in rein weißer Farbe erhalten, kann in Formen gefüllt und nach dem Erstarren zu handelsfähiger Ware zerkleinert werden.

Es sei daran erinnert, daß Pflieger das Verfahren nach seinem D. R.-P. Nr. 88 115 (vgl. S. 108) auch auf die Synthese von Cyaniden aus dem Stickstoff der Luft anwendet, wobei ein Teil der Kohle des Gemisches zur Bindung des Sauerstoffs der Luft dient. Das Verfahren von Siepermann-Beilby ist in der Form, die ihm Pflieger gegeben hat, so wesentlich verbessert und vereinfacht worden, daß man es mit zu den besten synthetischen Verfahren zählen darf.

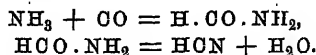
Ein Verfahren von Chaster²⁾ unterscheidet sich kaum von Siepermanns ursprünglichem Verfahren. Riepe³⁾ führt die Sulfate und Phosphate der zerkleinerten Kohle durch Zusatz von Kalk bei gleichzeitigem Briktieren des Kohlekleins unter Verwendung von Teer, Melasse u. dgl. und Calcinieren bei 1200 bis 1300° in unlösliche Kalksalze über, und setzt die Formstücke der Wirkung von Ammoniaksalzen und Pottasche im Verhältnis von $2\text{NH}_3:\text{K}_2\text{CO}_3$ aus, die er in Staubform durch Ammoniakgas mit 2 Atm.

¹⁾ D. R.-P. Nr. 89 594. — ²⁾ Engl. Pat. 15 942, 1894. — ³⁾ D. R.-P. Nr. 105 051.

Überdruck in die Reaktionsretorten einbläst. Zur Erhöhung der Reaktionstemperatur setzt er dem Salzgemisch noch Kalisalpeter zu. Er will die Bildung von Rhodan und Cyanat auf diese Weise verhindern, und der Prozeß soll nach folgender Gleichung verlaufen:



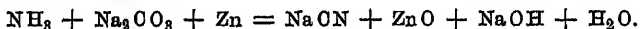
Barr, Macfarlane Mills und Young¹⁾ wollen, angeblich auf dem Weg über Formamid, Cyankalium herstellen:



Sie leiten über ein auf 815° erhitztes Gemisch von 100 Tln. Kalihydrat und 22½ Tln. Kohle Ammoniak und Kohlenoxyd und behandeln das Reaktionsprodukt durch Auslaugen auf bekannte Weise. Die Bildung des schon bei 200° zerfallenden Formamids in so hoher Temperatur ist ausgeschlossen, und die Reaktion verläuft zweifellos auch hier im Sinne der Pfligerschen Erklärung. Aus Formamid stellt Glock²⁾ Cyankalium her, indem er dessen Dämpfe bei 200° über geschmolzenes Kalihydrat leitet. Dabei soll eine fast quantitative Spaltung in Cyankalium und Wasser eintreten.

N. Caro³⁾ empfiehlt, dem Reaktionsgemisch aus Kohle und Alkali Fluoride zuzusetzen, die ebenso reaktionsbeschleunigend als Chloride wirken, aber beim Auslaugen der Schmelze nicht in Lösung gehen.

Hood und Salamon⁴⁾ erhitzen ein Gemenge von Soda und Zinkspänen zur Rotglut und leiten Ammoniakgas darüber hin. Dabei soll folgende Reaktion eintreten:



Das Cyanid wird durch Auslaugen der Masse mit Wasser gewonnen und das Zinkoxyd durch Schmelzen mit Pottasche wieder reduziert. Die Bildung von Zinkdoppelpcyanid dürfte bei diesem Prozeß nicht zu umgehen sein.

Ein Verfahren von G. Müller⁵⁾ bezieht sich allerdings nicht auf Ammoniak, soll aber anhangsweise hier erwähnt werden. Gemische von Nitraten, Nitriten und Kohle werden mit oder ohne Zusatz von Metallen, Metalloxyden oder deren Hydraten in geschlossenen, drucksicheren Gefäßen zur Explosion gebracht, wobei beispielsweise folgende Reaktion eintreten soll:



Es sollen sich dabei 90 Proz. der angewandten Nitate oder Nitrite in Cyanid umwandeln lassen.

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren zur Gewinnung von Cyaniden aus Ammoniakstickstoff unter Vermittelung anorganischer Basen zu großen Erfolgen geführt haben. Ihr Vorzug liegt in der Verwendung billiger und leicht zu beschaffender Rohmaterialien, aber sie erfordern andererseits außerordentlich hohe Reaktionstemperaturen und zum Teil eine weitgehende Veredelungsarbeit für das fertige Produkt, so daß sie nicht frei von Ammoniakverlusten sind. Zudem ist ihre Ausführbarkeit an die Verwendung der leichtflüssigeren Kaliverbindungen gebunden, so daß sie nicht die infolge des höheren Cyangehaltes vorteilhaftere Herstellung von Cyannatrium gestatten.

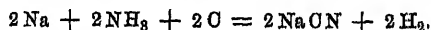
1) Engl. Pat. 3092, 1902. — 2) D. R.-P. Nr. 108 152, 1899. — 3) D. R.-P. Nr. 212 706. — 4) D. R.-P. Nr. 87 613. — 5) D. R.-P. Nr. 196 372, 1907.

Für die Verwendung der Alkalicyanide ist nämlich in erster Linie deren Gehalt an Cyan bzw. Cyanwasserstoffsäure maßgebend, während die Natur des an dieselbe gebundenen Alkali an sich völlig gleichgültig ist. Wesentlich ist nur, ein möglichst reines und hochwertiges Produkt zu liefern, und in diesem Sinne ist ein ganz reines Cyannatrium ein viel wertvolleres Produkt als reines Cyankalium, da es infolge seines höheren Gehalts an Cyan große Ersparnisse an Verpackungs- und Frachtkosten bei weiten Entfernungen, wie sie hier hauptsächlich in Frage kommen, zuläßt. Man war daher bestrebt, das teure Kali durch das billigere Natron bei den bisherigen synthetischen Verfahren zu ersetzen, stieß aber auf Schwierigkeiten, insofern die Schmelz- und Löslichkeitsverhältnisse der Natronsalze für den vorliegenden Zweck viel ungünstiger sind, als die der Kalisalze.

Diese Bestrebungen, nämlich die Herstellung eines hochprozentigen, geschmolzenen und allen Anforderungen der Konsumenten entsprechenden Cyannatriums haben sich erst verwirklicht mit der Erkenntnis, daß es bei synthetischen Cyanidprozessen weniger auf die Billigkeit der Rohmaterialien, als vielmehr auf die Einfachheit des Verfahrens, die Ausbeute und Reinheit des Rohproduktes ankommt. Schon Castner hat dieser Ansicht Rechnung getragen, als er in seinem auf S. 110 erwähnten Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden aus Luftstickstoff an Stelle der bis dahin allgemein üblichen Oxyde und Carbonate der Alkalien usw. sich des Alkalimetalls bediente. Die weitere Entwicklung dieses Verfahrens führte zur

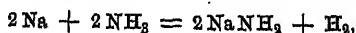
C. Synthese von Cyanverbindungen aus Ammoniak mit Hilfe von Alkalimetall.

Sie war ermöglicht durch die inzwischen in den Fabrikbetrieb eingeführte Gewinnung von metallischem Natrium auf elektrolytischem Wege. In seinen dem Verfahren zugrunde liegenden, bereits besprochenen Patenten, Engl. Pat. 12218, 1894 und Franz. Pat. 239 643, beschreibt Castner die Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf ein Gemisch von metallischem Natrium und Kohle und nimmt, analog dem Vorgang mit Stickstoff, folgenden Reaktionsverlauf an:



Zur Ausführung der Reaktion ließ er über in einem Schacht zur Rotglut erhitzte Holzkohle geschmolzenes metallisches Natrium herunterträufeln, und führte demselben gleichzeitig einen Strom von trockenem Ammoniak entgegen. Das entstandene Cyannatrium sammelte sich auf dem Boden des Schachtes und wurde zeitweise in flüssiger Form abgestochen, während der Wasserstoff am Kopf des Ofens abgeführt wurde. Die Ausbeute entsprach keineswegs den gehegten Erwartungen, und der Gehalt des Cyanids an anderen Cyanverbindungen ließ erkennen, daß der Prozeß nicht ausschließlich im Sinne der obigen Gleichung verlief.

Es lag nahe, die Bildung von Natriumamid als Zwischenprodukt anzunehmen:



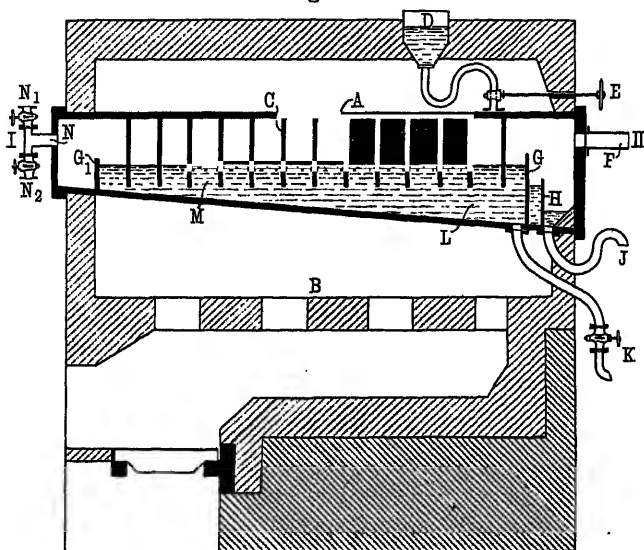
aus dem dann erst in sekundärer Reaktion



unter der Einwirkung der glühenden Kohle Cyannatrium entsteht. Daher zerlegte Castner nach seinem D. R.-P. Nr. 90 999 den Prozeß in zwei Phasen, die vorgängige Erzeugung von Natriumamid und die Überführung des letzteren in Cyannatrium.

Zur Herstellung von Natriumamid benutzte er den in Fig. 24 dargestellten Apparat. Er besteht aus der in einem Feuerraum *B* angeordneten eisernen Retorte *A*, deren Zwischenwände *C* in das flüssige Metall eintauchen und abwechselnd an die Seitenwände der Retorte *A* dicht angeschlossen sind, wodurch das über das Metall streichende Ammoniakgas gezwungen wird, einen langen zickzackförmigen Weg zurückzulegen. Die am Boden der Retorte an-

Fig. 24.



gebrachten Zwischenwände *G*, *G*₁ und *H* halten das Metall auf konstantem Niveau. Die Füllung der Retorte mit Natrium geschieht bei *D*, das Ammoniakgas tritt bei *N* ein und die Abgase entweichen bei *E*.

Nachdem die Luft durch Einleiten von Ammoniakgas aus der Retorte verdrängt ist, läßt man durch *D* so lange flüssiges Natriummetall einfließen, bis dies bei *J* auszutreten beginnt. Man erhitzt die Retorte auf 300 bis 400° und leitet so lange getrocknetes Ammoniakgas ein, bis die der Theorie entsprechende Menge von 17:23 erreicht ist. Das spezifisch schwere Amid setzt sich im flüssigen Metall rasch zu Boden, so daß dessen Oberfläche für die Ammoniakaufnahme stets geeignet ist. Es drängt das Natrium vor sich her und erscheint schließlich bei *J*, wonach der Prozeß beendet ist.

Der Cyanisierungsprozeß vollzieht sich in dem durch Fig. 25 dargestellten Ofen, dem das Natriumamid aus *J* (Fig. 24) durch Rohr *D* zugeführt wird. Er besteht aus der gußeisernen, unten kegelförmig zulaufenden Vertikalretorte *A* in der Feuerung *B*, mit schwanenhalsförmigem Ablaufrohr *E* und Fülltrichter *C*. Bei *F* entweichen die Abgase.

Zur Ausführung der Cyanisierung beschickt man die Retorte *A* durch *C* mit Holzkohle und erhitzt dieselbe auf dunkle Rotglut. Das Amid fließt

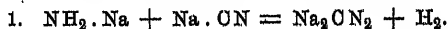
durch *D* allmählich langsam über die glühende Holzkohle nach dem Boden der Retorte und wird auf seinem Wege in Cyannatrium umgewandelt, das durch *E* abfließt, in Formen aufgefangan und zur Erstarrung gebracht wird.

Wenn nach dem soeben geschilderten Verfahren auch bessere Resultate erzielt wurden, als nach dem in der ursprünglichen Patentbeschreibung angegebenen, so verlief es doch keineswegs auch nur annähernd quantitativ und lieferte vor allem kein einheitliches Produkt. Die Besitzerin der Castnerschen Patente, die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler hat den Verlauf des Prozesses durch Pflieger eingehend studieren lassen,

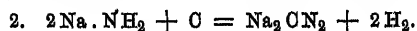
wobei sich herausstellte, daß das Natriumamid sich schon bei einer Temperatur zersetzt, die weit unter der für die Cyanidbildung erforderlichen liegt, somit ein glatter Verlauf der Reaktion nicht zu erwarten war. Ferner zeigte sich bald, daß das nach diesem Verfahren hergestellte Cyannatrium häufiger einen größeren Gehalt von Dinatriumcyanamid aufwies, was offenbar mit der herrschenden Ofentemperatur, sowie der Durchsetzgeschwindigkeit des Natriumamids im Zusammenhang stand.

Daraus ergab sich die Erkenntnis, daß der Prozeß in anderem Sinne, als dem von Castner angenommenen verläuft, sowie der Weg, auf dem das Verfahren weiter ausgebildet werden mußte, und der in der Zwischenbildung von Dinatriumcyan-

amid besteht. Der Verlauf der Reaktion ist der gleiche, wie er schon früher von Pflieger für die Verfahren von Siepermann und Beilby erkannt worden ist. Zur Darstellung von Natriumcyanamid wurden zwei Wege eingeschlagen, deren erster in der Einwirkung von Natriumamid auf Cyannatrium bestand und im Sinne folgender Gleichung verläuft:

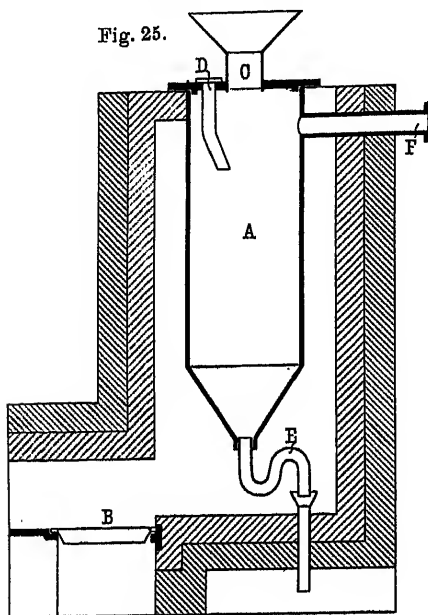


Der zweite Weg bestand in der bis dahin unbekannten Möglichkeit der direkten Substitution von Kohlenstoff an Stelle von Wasserstoff im Natriumamid:

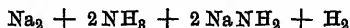


Die ersten Verfahren gingen von der zeitlich und räumlich getrennten Darstellung des Natriumamids, Natriumcyanamids und Cyannatriums aus. Nach dem D. R.-P. Nr. 117 623, 1901 der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler schmilzt man zur Darstellung von Natriumamid in einem eisernen Tiegel metallisches Natrium oder eine Legierung desselben nieder und leitet in raschem Strom trockenes Ammoniakgas in feiner Verteilung ein, wobei es zweckmäßig ist, die Reaktion so zu leiten, daß die

Fig. 25.



Einwirkung von 1 kg Ammoniak auf 6 kg Natrium ungefähr eine Stunde in Anspruch nimmt. Die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung



unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und ist beendet, wenn diese vorüber ist.

Zur Überführung des Natriumamids in Dinatriumcyanamid im Sinne der obigen Gleichung 1 werden nach D. R.-P. Nr. 124 977 entsprechende Mengen von Cyannatrium in einem eisernen Tiegel niedergeschmolzen und das Natriumamid nach und nach in den Schmelzfluß eingetragen. Man kann auch, um das Dinatriumcyanamid in einer einzigen Operation herzustellen, dem geschmolzenen Cyannatrium entsprechende Mengen von Natriummetall hinzufügen und dieses durch Einleiten von Ammoniakgas in Amid überführen, welches sich dann im Entstehungszustand direkt mit Cyanid zu Dinatriumcyanamid verbindet.

Die Umwandlung des Dinatriumcyanamids in Cyannatrium erfolgt dann durch Zusatz entsprechender Menge von Kohle zum Schmelzfluß und Erhitzen auf 750 bis 800° nach der zuerst von Drechsel¹⁾ angegebenen Reaktion:



Die Reaktion verläuft quantitativ und ist praktisch beendet, wenn eine gezogene Stichprobe der Schmelze in Lösung mit Silbersalzen die Cyanamidreaktion (s. analyt. Teil) nicht mehr zeigt.

Das D. R.-P. Nr. 126 241 der genannten Firma bezweckt eine Vereinigung der gesamten Vorgänge zu einer einzigen Operation. Man schmilzt in einem eisernen Tiegel ein äquivalentes Gemenge von Cyannatrium, Natriummetall und Kohle bei einer Temperatur nieder, welche gerade über dem Schmelzpunkt des Cyannatriums liegt. Unter Wasserstoffentwicklung bildet sich direkt im Sinne der obigen Gleichungen Dinatriumcyanamid. Nach Beendigung der Reaktion wird die Temperatur auf 750 bis 800° gesteigert, wobei die noch vorhandene Kohle sich mit letzterem zu Cyannatrium umsetzt.

Die Ausführung des Verfahrens unter Darstellung des Dinatriumcyanamids nach der oben angeführten Gleichung 2 geschieht in der ersten Phase des Prozesses bei so niedrigen Temperaturen, daß dabei praktisch jeder Ammoniakverlust vermieden und eine nahezu quantitative Ausbeute an reinem Cyannatrium erreicht wird. Nach dem D. R.-P. Nr. 148 045 erzeugt man zuerst Natriumamid auf die oben angegebene Weise und trägt bei 350 bis 400° feinverteilte Kohle oder führt gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe ein. Es tritt sofort eine lebhafte Reaktion unter Entbindung von Wasserstoff ein, und die Schmelze wird strengflüssiger mit dem Fortschreiten der Bildung von Dinatriumcyanamid. Um die Schmelze im Fluß zu halten, steigert man allmählich die Temperatur bis über den Schmelzpunkt des Dinatriumcyanamids (550°) auf etwa 600°, wonach das Amid restlos in Cyanamid übergegangen ist.

Man kann auch in diesem Falle die gesonderte Darstellung des Natriumamids umgehen, wenn man äquivalente Mengen von Natrium und Kohle im Tiegel niederschmilzt und bei 400° Ammoniakgas, wie oben angegeben, einleitet. Unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 550 bis 600° geht

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 21, 81.

die Schmelze quantitativ in Dinatriumcyanamid über. Die Umwandlung des letzteren in Cyannatrium geschieht durch weiterem Zusatz von Kohle im Sinne der Drechselschen Reaktion.

Es ist natürlich bei Ausführung des geschilderten Verfahrens im Großbetrieb nicht möglich, den Zusatz der erforderlichen Kohle quantitativ so genau zu bemessen, daß nur ein rein weißes, von Kohle und sonstigen festen Ausscheidungen freies Produkt erhalten wird; ihr Aschengehalt, sowie ihre leichte Oxydierbarkeit im glühenden Zustand sind Fehlerquellen, welche die Zumessung der erforderlichen Menge erschweren. Aus diesem Grunde muß das erzeugte Produkt, um es zu einer einwandfreien Handelsware zu machen, im feurig-flüssigen Zustande einer Filtration über geeignetes Material unterzogen werden, was immerhin als eine Komplikation zu betrachten ist.

Um dies zu umgehen, verwendet die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler in ihrem D. R.-P. Nr. 149 678 den Kohlenstoff ausschließlich in Form flüchtiger Kohlenwasserstoffe. Man schmilzt in einem Tiegel der üblichen Form 200 kg Natrium und leitet bei 400° ein Gemisch von 34 Tln. Ammoniak und 15 Tln. Acetylen in raschem Strome ein. Unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 550 bis 600° innerhalb 12 Stunden erzielt man eine reine Schmelze von Dinatriumcyanamid, die man durch weiteren Zusatz von Kohle in fester oder flüchtiger Form und weiterer Steigerung der Temperatur in Cyannatrium überführt.

Die neueren Verfahren der genannten Firma, D. R.-P. Nr. 223 027, 1909 und 227 780, 1910, gehen statt vom Ammoniak von der ganzen oder teilweisen Verwendung von Trimethylamin aus, bringen also gleichfalls den Kohlenstoff in flüchtiger Form, und dazu noch an den Stickstoff gebunden, zur Reaktion. Nach dem zuerst genannten Patent wird Trimethylamin in bekannter Weise in geschmolzenes Natriummetall eingeleitet, wobei unter Abscheidung von Kohlenstoff und flüchtigen Kohlenwasserstoffen Cyanidbildung eintritt. Die Abscheidung von Kohlenstoff kann verhindert werden, wenn man gleichzeitig Ammoniak einleitet, oder der Schmelze entsprechende Mengen von Dinatriumcyanamid zufügt.

Das Verfahren nach D. R.-P. Nr. 227 780 betrifft die nachträgliche und getrennte Zuführung von Ammoniak, da sich gezeigt hat, daß auf diese Weise der ausgeschiedene Kohlenstoff auf glattere Weise entfernt wird.

Das geschilderte Verfahren gestattet in der ihm seitens der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler mit einem ungeheueren Aufwand von Arbeit gegebenen Form die praktisch quantitative Umwandlung des Ammoniakstickstoffs in Cyan, unter Gewinnung eines chemisch reinen Cyanids, ohne jede weitere Veredelungsarbeit zu Preisen, mit denen kaum ein nach anderen Verfahren hergestelltes Produkt zu konkurrieren vermag. Trotz der kurzen Zeit seines Bestehens nimmt es bei der Deckung des Weltbedarfs an Alkalicyaniden die maßgebendste Stellung ein.

Hornig¹⁾ will im elektrischen Ofen oder durch Erhitzen von Pottasche mit Kohle auf hohe Temperaturen erzeugte Dämpfe von Alkali- und Alkalimetallen in einer besonderen Reaktionskammer mit Kohlenstoff und Stickstoff, bzw. Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen, wie Ammoniak u. dgl., in Reaktion bringen. Das Verfahren bedarf keiner Besprechung.

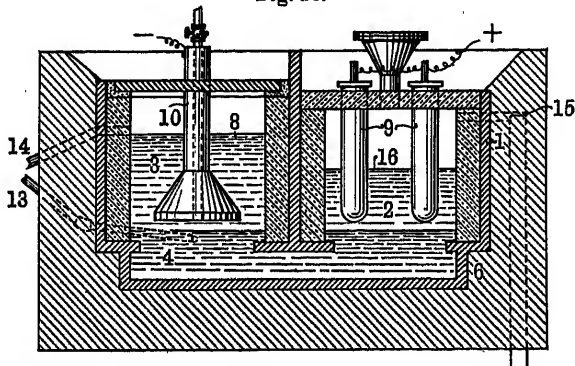
¹⁾ D. R.-P. Nr. 81 769, 1895.

Schneider¹⁾ schmilzt eine Legierung von 90 Proz. Blei und 10 Proz. metallischem Natrium unter einer Decke von Cyannatrium und leitet bei schwacher Rotglut ein Gemisch von Acetylen und Ammoniak ein. Das Cyannatrium steigt an die Oberfläche und kann vom ausgeschiedenen Blei leicht getrennt werden.

Nach O. Schmidt²⁾ wirkt ein Zusatz von 1 Mol. Magnesium auf 4 Mol. Natrium als Katalysator, so daß nahezu völlige Umwandlung des Ammoniaks in Cyannatrium eintritt.

Das neueste Verfahren auf diesem Gebiet geht von dem Gedanken aus, die Fabrikation des Cyannatriums direkt mit der elektrolytischen Gewinnung des metallischen Natriums aus Kochsalz zu vereinigen, das Natriummetall also nicht in freiem Zustande, sondern in status nascendi zu verwenden.

Fig. 26.



Auf die Erfindung ist der Nitrogen Company Charles E. Acker in Niagara Falls das amerikanische Patent 1018 802 vom Jahre 1912 erteilt worden.

Der zur Ausführung des Verfahrens erforderliche elektrolytische Apparat besteht aus einer zweiteiligen Zelle, wie sie durch Fig. 26 dargestellt wird. Der Anodenbehälter 2 enthält die Anode 9 und geschmolzenes Chlornatrium als Elektrolyt, der Anodenbehälter 3 die Kathode 10 und geschmolzenes Cyannatrium als Elektrolyt. Beide Räume kommunizieren am Boden des Behälters durch eine Schicht 6 von geschmolzenem Blei, die bis über das untere Ende der Scheidewand reicht, so daß eine Vermischung des geschmolzenen Chlornatriums in 2 mit dem geschmolzenen Cyannatrium in 3 vermieden wird. Gleichzeitig wirkt das geschmolzene Blei als intermediäre Elektrode zwischen der Kathode in Raum 2 und der Anode in Raum 3.

Das Resultat der Elektrolyse in Raum 2 ist die Entwicklung von wertbarem Chlor an der Anode 9, und die Erzeugung von metallischem Natrium auf der Oberfläche des geschmolzenen Bleies, und die sofortige Bildung einer Legierung des Natriums mit Blei.

Die flüssige Legierung wird mittels Pumpen in den Raum 3 geschafft, wo sich das metallische Natrium an der hohlen, röhrenförmigen Kathode 10 abscheidet. Gleichzeitig wird durch das Innere der Kathode 10 ein Strom

¹⁾ Vgl. Bertelsmann, Techn. d. Cyanverh., S. 188. — ²⁾ D. R.-P. Nr. 180 118, 1905.

von trockenem Ammoniak eingeleitet, das sich mit dem frei werdenden Natrium unter Mitwirkung des Kohlenstoffs der Kathode im Entstehungszustande zu Cyannatrium umsetzt, während der Wasserstoff, der praktisch frei von Stickstoff und unverbrauchtem Ammoniak ist, aus dem Gefäß entweicht.

Es ist nicht nötig, daß man die Kathode als Kohlenstoffquelle bei diesem Prozeß opfert. Man kann die erforderliche Menge Kohlenstoff der Zelle auch in Form von Stücken oder feinem Pulver, oder gleichzeitig mit dem Ammoniak als Kohlenwasserstoffgas zuführen. An Stelle von Ammoniak können auch andere stickstoffhaltige Gase, z. B. Schlempegase oder Methyl- und Trimethylamin u. dgl., in die Zelle eingeleitet werden, wobei gleichzeitig der erforderliche Kohlenstoff im Gas enthalten ist. Die Kathode 10 ist in diesem Falle an ihrem unteren Teil durch spiralförmige Windungen geschützt.

Das Verfahren soll einen praktisch quantitativen Verlauf der Reaktion ermöglichen. Es bedient sich offenbar mit Geschick mancher Erfahrungen, die in den im Vorangehenden besprochenen synthetischen Cyanidprozessen gemacht worden sind.

Fünftes Kapitel.

Die Verarbeitung der Rhodan- und Ferrocyanalze auf andere Cyanverbindungen.

In den vorangehenden Kapiteln haben wir gesehen, daß das Cyan bei manchen technischen Prozessen in einer Form gewonnen wird, die für eine Verwertung im größeren Umfang aus Mangel an Nachfrage nicht geeignet ist, so daß eine Umwandlung der Produkte in handelsfähigere wünschenswert erscheint, oder in einer solchen Form auftritt, die es ermöglicht, auch andere Cyanverbindungen auf einem lohnenden Wege daraus herzustellen.

So werden z. B. Rhodansalze aus dem Prozeß der Leuchtgasreinigung in erheblichen Mengen als Nebenprodukt gewonnen und können auch auf synthetischem Wege in glatter Reaktion erzeugt werden, ohne daß ein entsprechender Bedarf in diesen Salzen vorliegt. Andererseits werden auf dem gleichen Wege in noch bedeutenderem Maße Ferrocyanverbindungen erhalten, deren Verbrauch im Vergleich zur Produktion ein unzureichender ist. Beim Kalkstickstoffprozeß dagegen wird der Stickstoff der Luft auf einem so ökonomischen Weg in Form von Calciumcyanamid nutzbar gemacht, daß es nicht ausgeschlossen erscheint, dieses Produkt für die Gewinnung von Alkalicyaniden nutzbar zu machen.

Diese Umstände haben zu Verfahren geführt, welche darauf hinauslaufen, die Überführung solcher Cyanverbindungen in andere zu ermöglichen. Wir werden in folgendem die Verarbeitung dieser Produkte im einzelnen besprechen.

1. Die Verarbeitung der Rhodansalze.

Die Gewinnung von Rhodansalzen als Nebenprodukt der Leuchtgasfabrikation ist mit der Einführung der neuen Gasreinigungsverfahren immer mehr gegenstandslos geworden. Gleichwohl ist sie noch überall da üblich, wo Leuchtgas nach dem alten Verfahren der Trockenreinigung behandelt

wird, das ist in den meisten der kleineren und älteren Gaswerke. Von welcher Bedeutung sie noch gegen Ende des vorigen Jahrhunderts war, geht daraus hervor, daß der Verein zur Beförderung des Gewerhefleißes in Preußen sich 1877 zu einem Preisausschreiben für die beste Methode der Überführung von Rhodankalium in Cyankalium veranlaßt sah. Im Laufe der Zeit haben sich verschiedene Verfahren ausgebildet, von denen die älteren auf eine Entschwefelung des Rhodans unter Bildung von Ferrocyanid hinauslaufen, während die neueren auf eine direkte Gewinnung von Alkalicyaniden hinarbeiten.

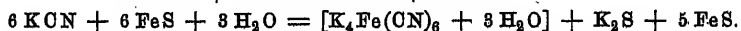
Gewinnung von Ferrocyaniden aus Rhodansalzen.

Die hierauf bezüglichen Verfahren basieren meistens auf einer Entschwefelung des Rhodans durch metallisches Eisen bei hohen Temperaturen oder in wässriger Lösung unter Druck. R. Hofmann¹⁾ hatte gefunden, daß eine Entschwefelung beim Schmelzen von Rhodankalium mit dünnem Eisendraht oder fein zerteiltem Eisen nicht eintritt, aber Nöllner²⁾ wies nach, daß in der Schmelze das gesamte Cyan als Cyankalium vorhanden ist, daß sich aber, je nach der Art des Auslaugens derselben, ob in saurer oder alkalischer Lösung, bei Gegenwart von Eisensulfid wieder Rhodansalz zurückbildet, das in der Schmelze tatsächlich nicht mehr vorhanden war.

Eines der ältesten, durch das erwähnte Preisausschreiben veranlaßte Verfahren ist wohl das von Alander³⁾, wonach Rhodanammonium mit der doppelten der theoretischen Menge von Pottasche unter Zusatz von Kohle und Eiseneispanen gemischt, mit Öl zu einem Teig geknetet und in bedeckten eisernen Tiegeln zur Rotglut erhitzt wird. Dabei entweicht natürlich sämtliches Ammoniak als unersetzlicher Verlust und es hinterbleibt eine Schmelze, welche 40 bis 60 Proz. des angewandten Rhodanammoniums beim Auslaugen mit Wasser und Verdampfung der Lösung zur Kristallisation in Form von gelbem Blutlaugensalz liefert.

Hetherington und Muspratt⁴⁾ wollen in ähnlicher, aber rationellerer Weise Rhodankalium oder -natrium (100 Tle.) mit reduzierten Eisenspanen (70 bis 80 Tle) und Pech (20 bis 40 Tle.) in einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Eisenzylinder auf 370 bis 430° erhitzen und die entweichenden Rhodanverbindungen in einem Wäscher auffangen. Das in der Hauptsache aus Ferrocyanalkalium (gemeint ist wohl Cyankalium), Schwefelkalium, Schwefeleisen und unverändertem Rhodankalium bestehende Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgelaugt, das Schwefelkalium durch Einblasen von Kohlensäure in Carbonat verwandelt und die Lösung durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht.

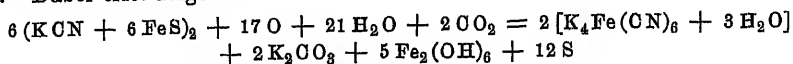
Zur Entschwefelung des Rhodans wollen Crowther, Rossiter, Hood und Albright⁵⁾ ein Gemisch von Rhodanalkalien mit Eisenspanen in einem rotierenden Ofen in einem Strom inerte Gase, wie Stickstoff, Kohlensäure, auf 230 bis 320° erhitzen und die Schmelze wie üblich mit Wasser auslaugen und weiter verarbeiten. Der Vorgang ist folgender:



Dabei entstehen als wertlose Nebenprodukte Schwefelkalium und Schwefeleisen.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1858, S. 934. — ²⁾ Dingl. Polyt. Journ. 157, 317. — ³⁾ Journ. f. Gasbel. 1878, S. 10. — ⁴⁾ Engl. Pat. 5830, 1894. — ⁵⁾ Engl. Pat. 8305, 1895.

Görlich und Wichmann¹⁾ kombinieren in rationeller Weise den Auslaugungsprozeß mit dem bekannten Verfahren zur Regenerierung gebrauchter Gasreinigermassen, indem sie die Schmelze zuvor der Oxydation durch die atmosphärische Luft aussetzen, die stets kohlensäure- und wasserdampfhaltig ist. Dabei tritt folgende Reaktion ein:



und es wird mithin eine vollkommene Auswertung der Nebenprodukte ermöglicht.

Nach dem Verfahren von Tscherniac und Günzburg, das einen Teil ihres D. R.-P. Nr. 16 005 ausmacht (vgl. S. 118) werden 6 Tle. des eventuell

Fig. 27.

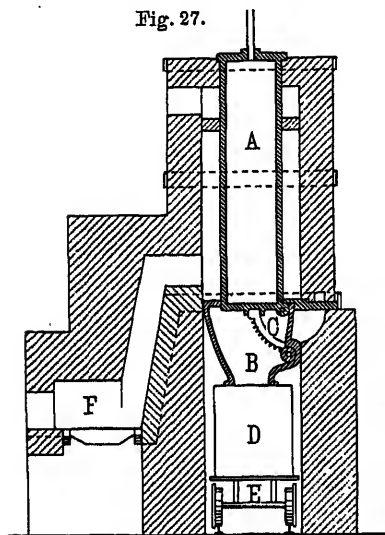
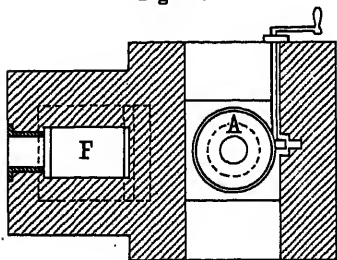
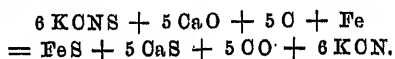


Fig. 28.



auf synthetischem Wege hergestellten, bei 200° scharf getrockneten Rhodankaliums mit je 5 Tln. Kalk und Kohle und 1 Tl. fein zerteilten, durch Reduktion von Pyritrückständen unter Luftabschluß mit Kohle erhaltenen Eisens gemischt und in einem geeigneten Apparat zur Rotglut erhitzt, wobei folgender Vorgang eintreten soll:



Zur Ausführung der Reduktion des Eisens dient der in Fig. 27 und 28 dargestellte Apparat. A ist ein Zylinder, der durch die seitliche Feuerung F geheizt wird, B eine Nutsche und C die Zahnstange oder der gezahnte Kreissektor zum Öffnen und Schließen des Zylinderbodens und D ein Kasten zur Aufnahme des Reduktionsgutes, das durch den Wagen E fortgeschafft wird. Die Beschreibung dieses Ofens ist für das Verständnis des Verfahrens gegenstandslos. Sie kann aber von Wert sein, wenn es sich um die Herstellung eines geeigneten Filtermaterials für geschmolzene Cyanalkalien handelt, wozu häufig reduziertes Eisen in porösem Zustand benutzt wird.

Alle auf einem Schmelzprozeß beruhenden Verfahren zur Überführung von Rhodaniden in Ferrocyanide weisen mehr oder weniger große Verluste an Cyanalkalien auf. Diese beruhen zunächst in einer unvollkommenen Entschwefelung, dann aber auch, wie beim alten Schmelzverfahren, aus Ferrocyanalkalium, auf der Oxydation eines Teiles des Cyanids zu Cyanat. Letztere vermeiden Tscherniac und Günzburg durch Zusatz von Kohle zur Schmelze; die erstere ist nicht zu umgehen, soweit die Erfahrung lehrt.

¹⁾ D. R.-P. Nr. 82 081.

Auf nassem Wege wollen Sternberg¹⁾ und Conroy²⁾ Rhodansalze entschwefeln und in Ferrocyanide überführen. Ersterer mischt konzentrierte Rhodansalzlösungen mit dem doppelten Gewicht der zur Bildung von Schwefeleisen erforderlichen Menge Eisenspäne und dem doppelten Gewicht des zur Ferrocyanidbildung nötigen Eisenoxydulhydrats und erhitzt im Autoklaven mit Rührwerk auf 110 bis 120°, wobei nach 12stündiger Reaktion 80 Proz. des Rhodansalzes in Ferrocyanid umgewandelt sind. Letzterer erhitzt eine Lösung von Rhodancalcium mit Eisenchlorür und molekularem Eisen im Autoklaven bei 3,5 bis 4,2 Atm. Druck auf 140 bis 150° unter Rühren und will nach 5½stündiger Dauer einen quantitativen Umsatz im Sinne der Gleichung:

$$\text{Ca}(\text{CNS})_2 + 2\text{Fe} + \text{FeCl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Fe}(\text{ON})_2 + 2\text{FeS}$$

erzielen.

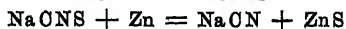
Nach dem Aufschließen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure hinterbleibt ein unlöslicher Rückstand von Cyaneisen, der auf übliche Weise auf Blutlaugensalz verarbeitet wird.

Bei den verhältnismäßig billigen Preisen, zu denen Blutlaugensalz aus anderen Quellen geliefert wird, ist kaum anzunehmen, daß die Ausführung dieser Verfahren noch lohnend sein kann. Bertelsmann³⁾ konnte nicht ermitteln, ob eines derselben irgendwo im Betriebe steht.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei den Verfahren betreffend die

Gewinnung von Cyaniden aus Rhodansalzen.

Bei der Entschwefelung der Rhodansalze unter Verwendung von Eisen und Eisenverbindungen zur Aufnahme des Schwefels kann man infolge der großen Neigung der Alkalicyanide zur Bildung von Doppelcyaniden des Eisens nur auf die Gewinnung von Ferrocyanverbindungen arbeiten. Benutzt man zur Entschwefelung andere Metalle, z. B. Zink oder Blei, wie das Warren⁴⁾ zuerst versucht hat, so tritt folgender Vorgang ein:



und aus dem Reaktionsprodukt lassen sich die einfachen Cyanide durch Auslaugen mit Wasser in reinem Zustand gewinnen.

Nach Playfair⁵⁾ hat sich besonders Zink als zur Entschwefelung des Rhodans geeignet erwiesen und er schlägt vor, statt des Rhodankaliums Rhodannatrium anzuwenden. Der Prozeß vollzieht sich in einem muldenartigen Gefäß aus Graphit, in welchem das Zink mit etwas Kohlepulver niedergeschmolzen wird, worauf man das getrocknete Rhodannatrium nach und nach zugibt. Die Reaktion ist sehr heftig und die Masse wird zunehmend zäher. Nach dem Erkalten unter Luftabschluß wird die Schmelze zerkleinert und nach dem Shankschen Prinzip mit Wasser ausgelaugt.

Man erhält eine Lösung von 35° Tw. mit einem Salzgehalt von etwa 30 Proz., oder ungefähr 240 g Cyannatrium im Liter. Sie wird im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingedampft und liefert ein Salz von folgender Zusammensetzung in einem besonderen Fall:

NaCN	54,70 Proz.	NaCNS	4,30 Proz.
NaCNO	9,45 „	Na ₂ CO ₃	1,65 „
Zn(ON) ₂ · NaCN	3,99 „	H ₂ O	26,00 „

¹⁾ D. R. - P. Nr. 32892. — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 98. — ³⁾ Techn. d. Cyanverb., S. 253. — ⁴⁾ Chem. News 62, 252. — ⁵⁾ Engl. Pat. 6383, 1890; Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, S. 14.

Die Ausbeute an Cyannatrium betrug 70 Proz. der Theorie; das Produkt war sehr unrein und vom Zinkdoppelsalz kaum zu befreien.

Das Verfahren war mit Verlusten an Zink durch Verdampfung behaftet, wenn nicht das Rhodansalz im Überschuß vorhanden war. Lüttke¹⁾ will dies dadurch vermeiden, daß er an Stelle von Zink in Stücken Zinkstaub verwendet und diesen im Verhältnis von 65 kg auf 97 kg mit Rhodankalium mischt. Die Mischung wird im Graphittiegel nur bis zum Beginn der Reaktion erhitzt, -worauf sie durch die dabei frei werdende Wärme von selbst verläuft. Die Reaktionstemperatur kann durch Zugabe von 1 bis 2 Proz. freien Alkalis unter Erhöhung der Ausbeute gemäßigt werden. Bei dem Verfahren sollen 90 Proz. des Rhodanats in Form von Cyanid erhalten werden. Die Verarbeitung der Schmelze geschieht in ähnlicher Weise, wie bei Playfairs Verfahren.

Nach Conroy²⁾ gibt auch dieses Verfahren kein reines Cyanid; es enthält vielmehr stets $K_2Zn(CN)_4$.

Raschen, Davidson und Brock³⁾ formen aus einem Gemisch von Kohle, Kalk und Rhodansalz unter Zuhilfenahme von Teer und Pech Preßlinge, die sie im geschlossenen Gefäß rasch auf hohe Temperaturen erhitzen und bei Luftabschluß erkalten lassen. Beim Auslaugen der Preßstücke mit Wasser erhalten sie eine Lösung von Cyancalcium, die sie mit Pottasche in Cyankalium umsetzen.

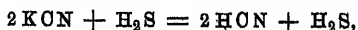
Nach Warren⁴⁾, der die Reaktion $KCNS + CaO + C = KCN + CaS + CO$ geprüft hat, gibt das Verfahren, wahrscheinlich infolge der Schwierigkeit, die Temperatur zu regulieren, sehr schwankende Resultate.

Zur Entschwefelung des Rhodans hat man an Stelle von Metallen auch Wasserstoff zur Verwendung gebracht. Playfair⁵⁾ erhitzte Rhodankalium in einem Strom von Wasserstoffgas, wobei Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und Cyankalium gebildet wurde:



Die Reaktion verläuft nicht glatt, so daß das entstandene Cyankalium stets mit fast der gleichen Menge Schwefelkalium verunreinigt ist. Conroy, Heslop und Shores⁶⁾ haben die Sache weiter verfolgt und erhielten beim Schmelzen von Rhodankalium und Rhodannatrium und längerem Erhitzen im Wasserstoffstrom bei 600° einen durchschnittlichen Umsatz des Rhodans in 70 Proz. Cyankalium, 70 Proz. Schwefelwasserstoff, 18 Proz. Cyanwasserstoff, 24,6 Proz. Schwefelkalium und 6,5 Proz. Ammoniak.

Demnach verläuft die Hauptreaktion im Sinne der obigen Gleichung. Cyanwasserstoff entsteht wahrscheinlich nach folgendem Schema:



während die Entstehung des Ammoniaks sich aus dem Wassergehalt des Rhodansalzes wohl erklären läßt. Die Rhodantire der alkalischen Erden sowie des Kupfers verhielten sich bei der gleichen Behandlung gänzlich verschieden und lieferten nur Cyanwasserstoff neben Schwefelmetall, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und andere Zersetzungsprodukte.

Unter zwischenläufiger Bildung von Kupferrhodantir will auch die British Cyanides Company nach ihrem D. R.-P. Nr. 132 294 das Rhodan

¹⁾ D. R.-P. Nr. 89 607. — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 15, 8. — ³⁾ Engl. Pat. 24 814, 1894. — ⁴⁾ Chem. News 69, 186. — ⁵⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 11, 14. — ⁶⁾ Ebend. 20, 320.

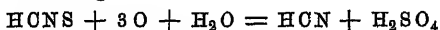
mit Hilfe von Wasserstoff entschwefeln. Nach dem Verfahren werden gleiche Gewichtsmengen des Rhodanürs und feinzerteilten Kupfers innig gemischt und das Gemenge im Wasserstoffstrom auf 500° erhitzt. Dabei soll sich folgender Vorgang abspielen:



Der mit dem Gasstrom entweichende Cyanwasserstoff wird in besonderen Wäschern in Kali- oder Natronlauge aufgefangen, während der davon befreite Wasserstoff in den Prozeß zurückkehrt.

Nach anderen Verfahren soll der Schwefel des Rhodans ohne Sprengung des Cyankernes durch Oxydationsmittel entfernt werden. G. E. Davis¹⁾ erhitzt Rhodansalzlösungen mit Schwefelsäure und Manganoxiden, wie Weldonschlamm u. dgl., in bestimmtem Verhältnis und leitet die Dämpfe in ein passendes Gefäß nach Engl. Pat. 26 996, 1903, das mit einer Alkalilösung beschickt ist.

In der analytischen Chemie ist schon lange ein von Alt²⁾ angegebenes Verfahren zur Bestimmung des Rhodans in Form von Schwefelsäure üblich, das auf folgender Gleichung beruht:



und in der Oxydation der Rhodanate mit Salpetersäure besteht.

Die Reaktion ist von der United Alkali Company Ltd. zu einem technischen Verfahren ausgebildet worden, dessen Inhalt in dem D. R.-P. Nr. 97 896 niedergelegt ist. Als Oxydationsmittel verwendet man ein Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Salpeterlösung unter Zusatz der im Verlauf des Prozesses aus den Abgasen gewonnenen Salpetersäure.

Zur Ausführung des Verfahrens dient ein System von säurefesten Steinzeuggefäßen, die nach Art der Absorptionsgefäße beim Salzsäure- und Salpetersäurekondensationsprozeß durch Röhren vom Boden zur Oberfläche der Flüssigkeit eines jeden Topfes jeweilig miteinander verbunden sind. Jeder Topf ist mit einem Rohr zum Einleiten von gespanntem Dampf versehen und besitzt am Deckel ein Abzugsrohr für die entbundenen Gase und Dämpfe, das in ein gemeinschaftliches Sammelfrohr mündet, welches die Gase nach den Reinigungs- und Absorptionsgefäßen führt. Am ersten Topf sind außerdem noch besondere Zufuhrleitungen für die Rhodanid- und Salpeterlösung, sowie für Schwefelsäure und regenerierte Salpetersäure angebracht. Durch diese Anordnung wird erreicht, daß die gegenseitig aufeinander zur Einwirkung zu bringenden Flüssigkeiten in inniger Mischung sämtliche Töpfe hintereinander passieren müssen, so daß die Reaktion eine quantitative ist.

Bei der Verwendung zu starker Lösungen entsteht meist etwas Persulfocyan, $\text{C}_3\text{N}_2\text{HS}_3$. Man verwendet eine 20- bis 30proz. Rhodanidlösung bzw. eine Lösung, die etwa 170 g Rhodannatrium im Liter enthält. Zu Beginn der Arbeit sind sämtliche Gefäße mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und diese ist durch Einleiten von Dampf nahezu zum Sieden erhitzt. Man läßt in den ersten Topf gleichzeitig die Lösungen von Rhodannatrium und Salpeter einfließen und reguliert deren Menge und die Zufuhr des Dampfes so, daß im Ablauf des ersten Topfes kein Rhodan und in dem des letzten Topfes keine Blausäure mehr nachzuweisen ist. Die Oxydation des Schwefels muß also im ersten Topf schon eine vollkommene sein, während in den folgenden Töpfen

¹⁾ Engl. Pat. 3018, 1904. — ²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 3258.

nur ein vollständiges Auskochen der Blausäure aus der Lösung erfolgt. Zur Vermeidung der Bildung von Persulfocycansäure ist ein stetiger geringer Überschuß von Salpetersäure in der Lösung erforderlich und es soll der Verlust bei gut geführter Oxydation nicht mehr als 1 Proz. betragen.

Die aus den Reaktionsgefäßen entweichenden Gase setzen sich aus ungefähr $\frac{1}{3}$ des Volumens aus Cyanwasserstoff und $\frac{2}{3}$ aus Stickoxyd mit geringen Mengen von Kohlensäure und Salpetrigsäureanhydrid zusammen. Ihre außerordentliche Giftigkeit erfordert eine Arbeit im luftverdünnten Raum, um den Gasen jede Gelegenheit zu nehmen, an etwa undichten Stellen der Apparatur auszutreten und Unheil anzurichten. Sie werden daher in der Regel mit Hilfe eines am Ende der ganzen Apparatur angebrachten Dampfstrahlsaugers durch die Wäscher geführt, deren erster zur Beseitigung der Salpetersäureanhydriddämpfe aus einem mit Kieselsteinen gefüllten Skrubber besteht, die mit Wasser von solcher Temperatur berieselt werden, daß sich darin nur die Salpetrigsäuredämpfe, nicht aber das Blausäuregas löst.

Darauf folgt die Abscheidung des Wasserdampfes durch Abkühlen in Kondensatoren auf eine Temperatur von 24 bis 29°, wobei eine Flüssigkeit, die etwa 30 Proz. des gesamten Cyanwasserstoffs enthält, gewonnen wird. Sie wird entweder in das zweite Gefäß der Oxydationsapparatur zum Auskochen zurückgedrückt oder mit Alkali neutralisiert, um mit dem Hauptprodukt zusammen verarbeitet zu werden.

Zur Gewinnung des letzteren werden die durch Abkühlen vom Wasser befreiten Endgase durch mit Wasser gekühlte Sättigungsapparate gesogen, die mit Alkalilauge von entsprechender Konzentration beschickt sind. Sie geben hier ihren gesamten Gehalt an Blausäure ab, während die nunmehr fast nur aus Stickoxyd bestehenden Abgase in einen wasserberieselten Gay-Lussac-Turm geführt werden, um eine verdünnte Salpetersäure zu gewinnen, die von neuem zur Oxydation von Rhodankalium verwendet wird. Diese Regeneration ist zwar keine vollkommene, ermöglicht aber immerhin die Wirtschaftlichkeit des Betriebes, indem doch die Hauptmenge der Salpetersäure dem Kreislauf der Reaktion erhalten bleibt.

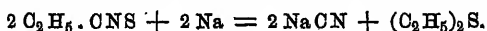
Aus den Sättigern gewinnt man eine siedewürdige Lauge, die, in Vakuumverdampfapparaten mit Rührwerken zur Kristallisation gebracht, das Cyankalium in Pulverform fallen läßt, zwar nicht von vollkommener Reinheit, aber doch in für die meisten Zwecke geeigneter Form. Die Ausbeute im Großbetrieb soll sich auf etwa 96 bis 99 Proz. stellen, so daß das Verfahren unter geeigneten Umständen wohl mit Erfolg zur Anwendung gebracht werden kann.

Conroy¹⁾ hat das Verfahren eingehend beschrieben und seine Ausführungen decken sich im wesentlichen mit der vorstehenden Beschreibung. Nach ihm ist es gleichgültig, ob man mit Alkali- oder Calciumrhodanid arbeitet; letzteres hat den Nachteil der Ausscheidung von Gips. Die Stärke der in den Sättigern vorgeschlagenen Kalilauge wird mit 75° Tw. angegeben; die Cyanidlauge muß stets einen kleinen Überschuß an freiem Alkali zeigen, weil sonst beim Abdampfen derselben eine starke Zersetzung unter Braunfärbung eintritt. Eine Braunfärbung tritt auch beim Verdampfen unter gewöhnlichem Luftdruck infolge Überhitzens im Inneren der Flüssigkeit ein; man erhält aber ein tadellos weißes Cyanid beim Eindampfen in der Luftleere.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 482.

J. Tscherniac¹⁾ will das Eindampfen der Laugen und die damit verbundenen Verluste umgehen, indem er die bei der Oxydation von Rhodaniden mit Salpetersäure erhältlichen gereinigten Gase mit Alkalicarbonaten bei höherer Temperatur, am besten bei Rotglut, behandelt. Bei der Anwendung von Soda hält man dabei zweckmäßig eine Temperatur von 450° ein und behandelt die Gase methodisch in hintereinander geschalteten Absorptionsgefäßen. Trotz der Anwesenheit von Sauerstoff und Stickoxyd erhält man auf diese Weise ein Cyannatrium mit einem Reingehalt von 98 bis 99 Proz., das nur sehr wenig Cyanat enthält.

Die Abspaltung des Schwefels aus den Salzen der Rhodanwasserstoffsäure bedarf nach den vorstehenden Ausführungen eines gewaltsamen chemischen Eingriffes. Dabei ist es gewiß von großem Interesse, daß die Eliminierung des Schwefels aus den Estern der Rhodanwasserstoffsäure sich mit größter Leichtigkeit glatt und quantitativ ausführen läßt. Schon A. W. Hofmann²⁾ hat gezeigt, daß das Schwefelecyanäthyl unter dem Einfluß des metallischen Natriums restlos in Äthylbisulfid und Cyannatrium zerfällt:



Die Reaktion scheint nicht weiter verfolgt und auch industriell nicht beachtet worden zu sein, wenigstens findet sich in der uns zugänglichen technischen Literatur über Cyan keine Erwähnung derselben.

2. Die Verarbeitung der Ferrocyanide.

Das gelbe Blutlaugensalz, Ferrocyankalium, ist lange Jahre das ausschließliche Rohmaterial für die Herstellung von Cyanalkalien gewesen, bis seiner Verwendung zu diesem Zweck, wenigstens nach dem alten Schmelzverfahren mit Pottasche, durch die Einführung der synthetischen Cyanidprozesse ein Ziel gesetzt worden ist. Auch heute noch werden Ferrocyanide, wenn auch in der Regel nicht in Form von Blutlaugensalz auf Alkalicyanide verarbeitet, aber dies geschieht auf einem anderen Wege, der eine ökonomischere Überführung in diese wertvolleren Produkte ermöglicht. Bei den modernen Verfahren der nassen Reinigung von Kohlengasen, insonderheit den von Bueb und Feld, wird das Cyan in Gestalt von hochwertigen Eisencyanverbindungen gewonnen, aus denen die Cyanwasserstoffsäure nach besonderen Verfahren abgeschieden und durch Sättigung mit Laugen als Alkalicyanid gewonnen wird. Auch das Blutlaugensalz kann auf nassem Wege in Alkalicyanide verwandelt werden.

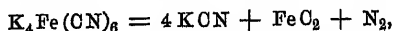
Insoweit die auf die eine oder andere Weise als Nebenprodukte erzeugten Ferrocyanide nicht zur Verarbeitung auf Alkalicyanide herangezogen werden, dienen sie zur Herstellung von Berlinerblau und in geringeren Mengen zur Gewinnung von Ferrieyankalium, das in der Fabrikation von Berlinerblau und als Oxydationsmittel Verwendung findet. Im folgenden haben wir daher die Verfahren zu besprechen, welchen eine Verarbeitung der Ferrocyanide nach dieser Richtung hin zugrunde liegt.

Gewinnung von Alkalicyaniden aus Ferrocyaniden.

Des alten Verfahrens zur Verarbeitung des Blutlaugensalzes auf Cyankalium, das auf einem Schmelzprozeß beruhte, soll hier nur des historischen

¹⁾ D. R.-P. Nr. 145748, 1902. — ²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1, 184, 1868.

Interesses wegen in allgemeinen Zügen gedacht werden, weil es heute seiner Unvollkommenheit und geringen Wirtschaftlichkeit wegen nicht mehr ausgeführt wird. Das älteste Verfahren beruhte auf der von Berzelius¹⁾ beobachteten Tatsache, daß trockenes Ferrocyankalium beim Schmelzen in gelinder Rotglut im Sinne der folgenden Reaktion zerfällt:



wobei ein Drittel des Cyans unter Bildung von Eisencarbid und freiem Stickstoff zerfällt.

Für die Darstellung von Cyankalium auf diesem Wege wurde nur reinstes, sulfatfreies, kristallisiertes Blutlaugensalz verwendet, das man vorher in eisernen Gefäßen durch Erhitzen vom Kristallwasser befreite, wobei es in ein feines weißliches Pulver zerfiel. Das Schmelzen geschah in schmiedeeisernen Tiegeln von etwa 75 bis 100 kg Inhalt, die in Systemen bis zu sechs Stück nebeneinander eingemauert waren. Die fertige Schmelze wurde durch Filtrieren in feurig-flüssigem Zustande vom ausgeschiedenen Eisen getrennt. Hierzu diente ein Filter, das aus einem Tiegel von gleicher Form und Größe wie die Schmelztiegel bestand, der am Boden ein heizbares Ablaufrohr besaß, dessen Öffnung mit einem kleinen Rost überdeckt war, und der bis zu einer bestimmten Höhe mit Eisendrehspänen oder schwammigem Eisen aus früheren Operationen gefüllt war.

Die mit einem Deckel verschlossenen Tiegel wurden erhitzt, bis die Masse in Fluß kam, worauf die Temperatur bis zur Rotglut gesteigert wurde. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis die Gasentwicklung vorüber war und eine gezogene Probe beim Erkalten mit weißer Farbe erstarrte. Dann wurde der Inhalt der Schmelztiegel mit Hilfe von eisernen Schöpfern aufs Filter gebracht und das ablaufende feurig-flüssige Produkt so lange aufs Filter zurückgegeben, bis es mit rein weißer Farbe erstarrte. Das reine Produkt wurde in polierten eisernen Formen aufgefangen, aus denen es nach dem Erstarren sich leicht entfernen ließ.

Der Rückstand im Filter, aus Eisencarbid bestehend, aber noch mit erheblichen Mengen von Cyankalium beladen, wurde zur Gewinnung des letzteren mit Wasser ausgelaugt und die Lösung auf Ferrocyankalium verarbeitet. Selten wurde die Schmelze mit Wasser oder Alkohol ausgelaugt, weil diese Operationen nicht ohne Verluste durchzuführen sind.

Das Verfahren bot den Vorteil, ein reines Cyankalium zu liefern, konnte sich aber auf die Dauer infolge der großen Verluste an Cyan nicht behaupten.

Später hat Liebig²⁾ nach dem Vorgang von F. und E. Rodgers³⁾ eine andere Vorschrift gegeben, wonach man auf 8 Tle. 3 Tle. reiner Pottasche oder 2,3 Tle. reiner Soda zumischt und nach und nach in einen rotglühenden Tiegel einträgt. Man erhält die Masse so lange bei schwacher Rotglut, bis eine gezogene Probe beim Erkalten rein weiß erstarrt. Die Reaktion verläuft wie folgt:

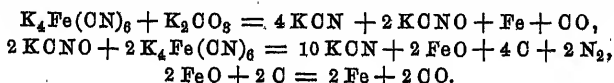


Die Schmelze wurde wie oben vom Rückstand getrennt; das Verfahren lieferte, wie ersichtlich, ein mit cyansaurem Kali verunreinigtes Produkt, was aber für die meisten Zwecke ohne Bedeutung war.

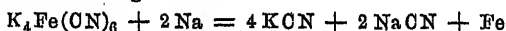
¹⁾ Lehrb. d. Chem. 3, 104. — ²⁾ Ann. Chem. Pharm. 41, 285. — ³⁾ Phil. Mag. 4, 99, 1834.

Um die Bildung des Cyanats zu umgehen, hat dann Wöhler vorgeschlagen, ein Gemenge von 8 Tln. entwässertem Blutlaugensalz, 3 Tln. reiner Pottasche und 1 Tl. Kohle zusammenzuschmelzen. Man erhält ein cyanatfreies Produkt, das aber durch Pottasche verunreinigt ist, die sich durch Extraktion der Schmelze mit Alkohol entfernen läßt. Ähnliche Vorschläge machten Fleck¹⁾, Wagner und Chasters²⁾. Sie waren wenig erfolgreich aus dem Grunde, weil die Reduktionstemperatur des Cyanats nach F. Roessler³⁾ für Kohle höher liegt, als dessen Zersetzungstemperatur.

Das Cyankalium des Handels wurde lange Zeit nach der von Liebig angegebenen Methode in einer Apparatur, wie sie weiter oben beschrieben worden ist, hergestellt. Alder hatte vorgeschlagen, um die Bildung von Cyanat möglichst zu umgehen, die Reaktion in zwei Phasen vor sich gehen zu lassen und zunächst nur $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge des Blutlaugensalzes mit der Pottasche einzuschmelzen, den Rest des Blutlaugensalzes dagegen erst nach und nach in die Schmelze einzutragen. Dabei sollte folgende Reaktion vor sich gehen:



Alle diese Verfahren krankten an dem gleichen Grundübel der großen Cyanverluste infolge Zersetzung bei der hohen Temperatur und der Bildung des wertlosen Cyanats. Schon im Jahre 1876 hatte Erlenmeyer gezeigt, daß man durch Niederschmelzen von trockenem Blutlaugensalz mit metallischem Natrium nach der Gleichung



ein Gemisch von reinem Kalium- und Natriumcyanid erhält. Bei dem damals sehr hohen Preis des metallischen Natriums, das fast nur als chemisches Präparat gehandelt wurde, und dem wesentlich geringeren Bedarf der Industrie an Alkalicyaniden, blieb der Versuch ein interessantes Experiment und geriet in Vergessenheit. Erst gegen Ende der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts, als sich die Verhältnisse für die Erzeugung von metallischem Natrium und den Bedarf an Alkalicyaniden ganz außerordentlich verschoben hatten, wurde die Erlenmeyersche Reaktion, besonders durch die Initiative der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler, wieder aufgegriffen, so daß im Jahre 1894 nach dem Bericht von F. Roessler (a. a. O.) in Deutschland allein bereits 750 000 kg Cyankalium nach diesem Verfahren hergestellt wurden.

Die Ausführung der Schmelze geschieht in einer ähnlichen Apparatur, wie sie bereits für die Arbeit mit Pottasche beschrieben worden ist. Bei der leichten Oxydierbarkeit des metallischen Natriums im erhitzten Zustand ist natürlich doppelte Vorsicht gegen die Einwirkung der atmosphärischen Luft geboten. Im übrigen verläuft der Prozeß glatt und nahezu quantitativ, insofern dies natürlich die Umsetzung des Ferrocyanids betrifft. Die fertige Schmelze wird in den beschriebenen Filteriegel gebracht, in welchem sich als Filtermaterial schwammiges Eisen aus einer früheren Operation befindet, und mittels komprimierter Luft ausgepreßt; das Filtrat läuft in gußeiserne, kastenartige Formen, aus denen es nach dem Erkalten durch Umstürzen entfernt

¹⁾ Fabrikation chemischer Produkte aus tierischen Abfällen, S. 127. — ²⁾ Engl. Pat. 15941, 1894. — ³⁾ Ber. auf dem Intern. Kongr. für angew. Chemie 1903.

wird. Das im Schmelztiegel zurückbleibende Eisen von schwammartiger Beschaffenheit wird mechanisch zwischen heißen Platten ausgepreßt, um auf diese Weise das Cyanid möglichst vollständig in fester Form zu erhalten. Bei seiner porösen Beschaffenheit ist dies nicht völlig möglich, so daß das Preßgut noch zerkleinert, mit Wasser ausgelaugt und die Lösung auf Blutlaugensalz verarbeitet werden muß. Hierin liegt die einzige Verlustquelle des ganzen Verfahrens.

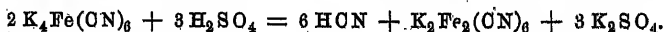
Man erhält nach diesem Verfahren auf direktem Wege ein ganz reines, weißes Handelsprodukt, das infolge seines Gehaltes an Cyannatrium einen höheren Cyangehalt aufweist als das Cyankalium, was für den Versand in fremde Länder von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist. Im Jahre 1906 konnte Bertelsmann¹⁾ von diesem Verfahren noch sagen, daß der Prozeß von allen von Ferrocyanalkium ausgehenden Darstellungsweisen wohl am meisten angewandt wird. Dies ist heute wohl kaum mehr zutreffend; die neueren Verfahren zur Verarbeitung von Ferrocyaniden auf Cyanalkalien sehen vom Schmelzprozeß in irgend einer Form wegen seiner Umständlichkeit ab.

Vantjn²⁾ und Hetherington, Hurter und Muspratt³⁾ verwenden an Stelle von metallischem Natrium Legierungen desselben mit Blei. Das obenauf schwimmende flüssige Cyanid wird abgezogen, während das am Boden befindliche Blei von dem in Pulverform vorhandenen Eisen auf mechanischem Wege getrennt wird. Das Verfahren dürfte kaum Vorteile bieten.

Crowther und Rossiter⁴⁾ wollen das metallische Natrium durch das billigere Zink ersetzen und das entstehende Cyankalium-Cyanzink durch Zusatz von Pottasche- oder Schwefelkaliumlösung fällen. Das Verfahren erfordert einen umständlichen Löse-, Fällungs- und Verdampfungsprozeß und leidet an der Schwierigkeit der Entfernung des Zinks aus dem Doppelsalz, so daß es kaum beachtenswert erscheint.

Die neueren Verfahren zur Verarbeitung von Blutlaugensalz und Ferrocyaniden auf Alkalicyanide vermeiden den Schmelzprozeß und laufen darauf hinaus, die Cyanwasserstoffsäure als Gas aus den genannten Verbindungen abzuscheiden und durch Neutralisieren mit Alkalilösungen in die entsprechenden Alkalimetalcyanide überzuführen. Sie zeigen daher eine gewisse Ähnlichkeit mit dem schon früher beschriebenen Verfahren der Verarbeitung von Rhodansalzen auf Alkalicyanide mit Hilfe von Salpetersäure.

Das üblichste Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoffsäure für Versuchszwecke besteht bekanntlich darin, Ferrocyanalkium mit verdünnter Schwefelsäure zu destillieren, wobei die Hälfte des Cyans als Cyanwasserstoffsäure frei wird, während die andere Hälfte mit dem Eisen verbunden bleibt unter Bildung eines unlöslichen Ferrocyanids, des sogenannten Everittsalzes:



Die Reaktion ist Inhalt der Engl. Pat. 36 und 4513, 1904 und des D. R.-P. Nr. 150551 des Grossmann Cyanide Patents Syndicate mit der Erweiterung, daß das ausgeschiedene, unlösliche Everittsalz wieder regeneriert wird.

Zur Ausführung des Prozesses bedient man sich des durch eine große Löslichkeit ausgezeichneten Ferrocyanatriums, dessen Lösung mit verdünnter

¹⁾ Techn. d. Cyanverb., S. 263. — ²⁾ Chem. Ind. 1894, S. 448. — ³⁾ Engl. Pat. 5832, 1894. — ⁴⁾ Engl. Pat. 9275, 1894.

Schwefelsäure von 20 Proz. Gehalt vermischt und in geeigneten Apparaten im luftverdünnten Raum destilliert wird. Das cyanwasserstoffhaltige Gas wird in Absorptionsgefäßen mit konzentrierter Natronlauge behandelt, welche alle Blausäure zurückhält, und die gesättigte Lösung gelangt in Vakuumverdampfapparaten zur Kristallisation, wie dies früher schon beschrieben worden ist.

Das im Destillationsapparat hinterbleibende Natriumferrocyan Eisen (Everittsalz) kann durch Kochen mit Natronlauge nach Erlenmeyers Vorschlag wieder in Ferrocyanatrium übergeführt werden, nach Grossmanns Versuchen jedoch nur zu 70 bis 80 Proz. Man erzielt nach dem Patent dagegen einen raschen und quantitativen Umsatz durch gleichzeitiges Durchblasen von Luft nach dem Zusatz D. R.-P. Nr. 153358 unter Verwendung von Soda an Stelle von Natronlauge.

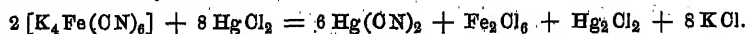
Nach Angabe der Patentinhaber soll es gelingen, unter Anwendung dieses Verfahrens eine Ausbeute von 99 Proz. des Gesamtcyans in Form von Cyankalium zu erzielen. Dagegen dürfte der Verbrauch an Alkali ein beträchtlicher sein und das Eindampfen der Lösungen nicht ohne Verlust bleiben. Zudem besitzt das Cyannatrium die Eigenschaft, Kristallwasser festzuhalten, was ein Umschmelzen der Kristallkuchen erforderlich macht.

Die Alkaliferrocyanide werden von verdünnter Schwefelsäure bekanntlich unter Abspaltung eines Teiles des Cyans als Cyanwasserstoffsäure, von konzentrierter unter Bildung von Kohlenoxyd zersetzt. J. Tscherniac¹⁾ verwendet zur Zersetzung eine Schwefelsäure von solcher Konzentration, daß die Bildung von Kohlenoxyd noch möglichst verhütet wird und andererseits wenig Wasser bei der Destillation abgegeben wird. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis alles Cyan als Cyanwasserstoffsäure ausgetrieben ist. Beispielsweise wird eine gesättigte Lösung von Ferrocyanatrium mit einer Schwefelsäure von 20 Proz. Gehalt in einem mit Rückflußkühler versehenen Kessel unter beständigem Durchblasen eines Stromes von inerten Gasen, z. B. Kohlen säure, gekocht. Bekanntlich hat schon Rose²⁾ nachgewiesen, daß eine vollständige Zersetzung des Blutlaugensalzes erfolgt, wenn man im Überschuß mit einem Gemisch von 3 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser arbeitet.

J. Dewrance und H. E. Williams³⁾ wollen bei der Zersetzung der Ferrocyanide mit Säuren alles Cyan in Form von Cyanwasserstoffsäure dadurch austreiben, daß sie dem Reaktionsgemisch geringe Mengen eines Kupfersalzes zufügen, etwa 6 Proz., d. h. 5 Proz. derjenigen Menge, die erforderlich wäre, die Gesamtmenge des Cyans zu binden. Die entbundene Blausäure leiten sie wie üblich durch Wäsher mit Alkalilauge zur Absorption.

Walther Feld⁴⁾ verfährt in ganz anderer Weise. Eisencyanverbindungen irgend welcher Art, ob löslich oder unlöslich, geben ihren gesamten Gehalt an Cyan beim Kochen mit einer Quecksilberchloridlösung in Form von löslichem Quecksilbercyanid ab; aus dem die Cyanwasserstoffsäure unter Zusatz starker Säuren ausgetrieben werden kann. Als Beispiele werden angeführt:

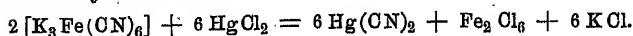
Für Ferrocyankalium:



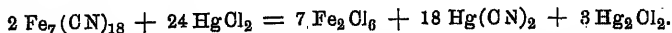
¹⁾ Engl. Pat. 12634, 1904. — ²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 194 und 288. —

³⁾ D. R.-P. Nr. 224950. — ⁴⁾ D. R.-P. Nr. 142024, 1901.

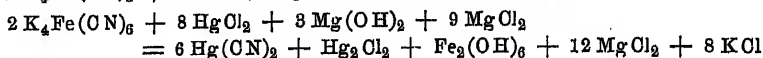
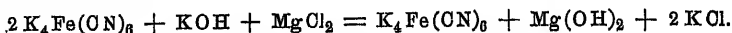
Für Ferricyankalium:



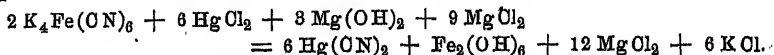
Für Berlinerblau:



Bei unlöslichen Massen, wie Berlinerblau usw., verläuft die Reaktion träge und muß durch Zusatz von Alkalien zur Erzeugung löslicher Salze unterstützt werden; alkalische Massen müssen vor der Behandlung erst angesäuert oder mit einem Überschuß von solchen Salzen versetzt werden, deren Oxyde, Hydrate oder Carbonate, z. B. die des Magnesiums, Zinks, Aluminiums und Mangans aus Quecksilberlösungen weder metallisches Quecksilber noch unlösliche Quecksilberverbindungen ausscheiden, worauf der Prozeß im Sinne der folgenden Formeln verläuft:



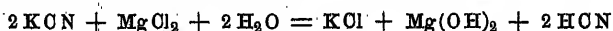
oder



Die Reaktion vollzieht sich in der Siedehitze und nach Beendigung derselben wird unter Zusatz der berechneten Menge Säure das entstandene Quecksilbercyanid zerlegt.

Für die Regeneration der von Cyanwasserstoff befreiten Reaktionsflüssigkeit wird ein besonderes Verfahren angegeben. Sie enthält neben Quecksilberchlorid Quecksilberchlortür und bei schwefelhaltigen Massen auch Quecksilbersulfid, die wieder in Quecksilberchlorid übergeführt werden müssen. Die Bildung von Quecksilberchlortür kann vermieden werden, wenn man die Ferrocyanverbindungen vor der Behandlung oxydiert. Bei der Verarbeitung von Ferrocyanalkalien reichert sich die Quecksilberchloridlösung schließlich dermaßen mit Alkalisalzen an, daß sie aufgearbeitet werden muß. Um diesen Nachteil des Verfahrens zu beseitigen, hat Feld in seinem späteren Patent Nr. 147 579, 1902 vorgeschlagen, statt der Alkalisalze Erdalkalisalze anzuwenden, deren Basen mit den bei der Destillation in Frage kommenden Säuren unlösliche Salze bilden. Vgl. auch D. R.-P. Nr. 157 490 und 162 362, welche eine weitere Ausbildung dieses Verfahrens zum Gegenstand haben.

In einem späteren Verfahren zur Herstellung reiner, von Salzsäure freier Cyanwasserstoffsäure, D. R.-P. Nr. 146 847, 1901, behandelt Feld die Lösungen der Cyanide in der Wärme mit Lösungen von Magnesium-, Blei-, Zink-, Aluminium- und Mangansalzen, wobei sich unter Abscheidung der Hydrate der betreffenden Metalle quantitativ nach der Gleichung

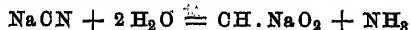


Cyanwasserstoffsäure bildet.

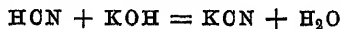
Nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 217 272, 1908 von Walther Feld werden Metallcyanide irgend welcher Art mit Säuren unter völligem Ausreiben der Cyanwasserstoffsäure zerlegt, indem man sie in trockenem oder feuchtem Zustand mit Säuren oder säureabspaltenden Salzen in einem Strom gesättigten oder überhitzten Wasserdampfes oder wasserdampfhaltiger Gase erhitzt, derart, daß eine Abscheidung wässriger Flüssigkeit auf dem Reaktionsgut während der Destillation vermieden wird.

Für die Durchführung des Verfahrens ist es erforderlich, daß stets genügende Mengen von Wasserdampf vorhanden sind, um den jeweilig entwickelten Cyanwasserstoff hinwegzuführen, einerseits um einer Zersetzung des letzteren vorzubeugen, andererseits um die Entwicklung weiterer Blausäuredämpfe zu erleichtern und zu beschleunigen. Es gelingt nach diesem Verfahren, unter Zuhilfenahme von Chlorammonium oder Chlormagnesium mit größter Leichtigkeit den gesamten Cyanwasserstoff, z. B. von Berlinerblau, ohne Verlust zu gewinnen.

Bei den geschilderten Verfahren zur Verarbeitung der Ferrocyan- und auch der Rhodanverbindungen auf Alkalicyanide auf nassem Wege muß die in Freiheit gesetzte Cyanwasserstoffsäure durch Sättigung an Alkali gebunden werden. Das Alkali wird zu diesem Zwecke sowohl in wässriger, als auch in alkoholischer Lösung verwendet. Im ersten Falle macht sich das Eindampfen der Lösung zur Kristallisation erforderlich, und wenn dies auch in Vakuumapparaten geschieht, so ist eine geringe Zersetzung des Cyanids in ameisensaures Salz und Ammoniak nach der Gleichung



doch nicht ganz zu verhüten. Bei der Arbeit mit alkoholischer Alkalilauge tritt nach und nach infolge der Reaktion



eine Verdünnung des Alkohols ein, die eine zeitweise, nicht ohne Verlust durchzuführende Aufarbeitung desselben erfordert.

Man hat diesem Übelstand auf verschiedene Weise abzuhelpen gesucht. J. Tscherniac¹⁾ leitet die Gase über festes, feinverteiltes Alkali bei Temperaturen unter dessen Schmelzpunkt, aber über dem Verdampfungspunkt des bei der Reaktion entstehenden Wassers. Arbeitet man z. B. mit Ätznatron, so verwendet man es am besten in Form von Blättchen oder Pulver und erhitzt von Anfang an auf 200°. Es gelingt so, zunächst 50 bis 60 Proz. des Natrons in Cyanid zu verwandeln. Dann steigert man ohne Gefahr des Schmelzens die Temperatur auf 300°, da der Schmelzpunkt des Produkts mit zunehmender Cyanisierung sich erhöht. Man kann auch die Masse zerkleinern und aufs neue mit Cyanwasserstoffsäure bei 200° sättigen. Wenn man in dieser Weise arbeitet und zwei oder drei Absorptionsapparate hintereinander anordnet, gelingt es leicht, die Blausäure vollständig zu absorbieren und ein rein weißes und hochgrädiges Cyannatrium zu erhalten.

In seinem D. R.-P. Nr. 182 744, 1906 schlägt Tscherniac vor, das Eindampfen der bei diesem Sättigungsprozeß in einer Stärke von etwa 30 Proz. Cyanidgehalt erhältlichen Laugen dadurch zu vermeiden, daß man dieselben mit der ihrem Gehalt an Cyannatrium entsprechenden Menge von festem Ätznatron versetzt und aufs neue Blausäure einleitet. Dadurch soll annähernd die Hälfte des gelösten Cyanids sich in Form eines Kristallpulvers ausscheiden, das abgeschleudert und getrocknet wird, während die Mutterlauge aufs neue mit festem Ätznatron versetzt und mit Blausäure gesättigt wird.

Guignard und Watrigant²⁾ vermeiden die erwähnten Verluste und Komplikationen beim Sättigen alkoholischer Alkalilösungen mit Blausäuregas dadurch, daß sie der zu sättigenden Lösung einen Zusatz von Alkalimetall

¹⁾ D. R.-P. Nr. 160 637, 1903. — ²⁾ D. R.-P. Nr. 243 469.

geben. Das sich bildende Reaktionswasser wird im Moment des Entstehens von dem Metall in Wasserstoff und Ätzalkali zersetzt, welches letzteres gleichzeitig zur Absorption neuer Mengen von Cyanwasserstoff dient. Der Vorgang spielt sich daher praktisch in wasserfreier Lösung ab.

Das abgeschiedene Salz wird trocken geschleudert, während der Alkohol wieder in den Betrieb zurückwandert.

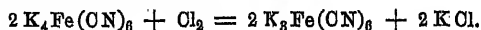
Gewinnung von Ferricyankalium.

Das Ferrocyanalkalium verhält sich gegenüber den gebräuchlichen Oxydationsmitteln wie die Salze des Eisenoxyduls; wie diese geht es bei der Oxydation in ein Salz des dreiwertigen Eisens über, das Ferricyankalium, auch rotes Blutlaugensalz, rotblausaures Kali oder Gmelins Salz genannt. Es ist das einzige Salz der Ferricyanwasserstoffsäure, das von technischer Bedeutung ist und, wenn auch in beschränktem Maße, im großen hergestellt wird.

Das älteste und zugleich verbreitetste Verfahren zur Herstellung von rotem Blutlaugensalz stammt von Gmelin, dem Entdecker des Salzes, und besteht in der Oxydation von gelbem Blutlaugensalz durch Chlor entweder in festem Zustande oder in wässriger Lösung. Die Oxydation auf trockenem Wege wird heute wohl kaum mehr, oder doch nur da noch ausgeführt, wo man das Reaktionsprodukt direkt und ohne jede weitere Reinigung als sogenanntes „Blaupulver“ zur Herstellung von Turnbüllsblau (s. später) verwenden oder verkaufen will; sie bestand darin, daß man das sorgfältig getrocknete Salz im gemahlten Zustande in rotierenden Fässern der Wirkung eines Chlorstromes aussetzte, bis das Chlor unabsorbiert entwich.

Ein Überschuß von Chlor mußte vermieden werden, um die Bildung von sogenanntem Berlinergrün zu verhindern. Das Reaktionsprodukt wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und zur Kristallisation gebracht, wobei reines Ferricyankalium sich in Kristallen ausschied, während das leichtlösliche Chloralkalium in der Mutterlauge verblieb.

Die Reaktion beruht auf der Gleichung



Einfacher gestaltet sich die Oxydation auf nassem Wege, insofern ja auch das Produkt der trockenen Oxydation durch Umkristallisieren gereinigt werden muß. 100 Tle. feinkristallisiertes, durch gestörte Kristallisation erzeugtes, gelbes Blutlaugensalz werden in einem besonderen Apparat in 1000 Tln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Die filtrierte Lösung wird in einen mit Rührwerk versehenen großen Bottich abgelassen und bei gewöhnlicher Temperatur durch ein Verteilungsrohr unter beständigem Umrühren so lange ein Strom von Chlorgas eingeleitet, bis in der Lösung nur noch geringe Mengen gelben Blutlaugensalzes nachweisbar sind.

Eine zu lange Einwirkung des Chlors ist auch hier aus den oben angeführten Gründen zu vermeiden; es bildet sich Chlorcyan und es entsteht eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die beim Verdampfen der Lösung Berlinergrün ausscheidet, das mit durch die Filter geht und die Kristallisation dermaßen ungünstig beeinflusst, daß größtenteils blumenkohlartig zusammengehäufte Massen neben nur wenig wohlausgebildeten Kristallen entstehen. Ein etwaiger Überschuß von Chlor kann durch Zusatz kleiner Mengen gelben Blutlaugensalzes wieder ausgeglichen werden. Natürlich ist auch ein Über-

schoß an letzterem zu vermeiden, und eine wohlausgeglichene Lösung enthält weder freies Chlor, noch freies Ferrocyankalium.

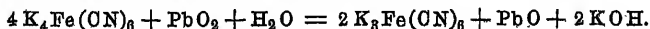
Durch eine sorgfältige Kontrolle der Lösung, bestehend in fortgesetzter Tupfprobe mit je einem Tropfen der Lösung und von Eisenchlorid auf einer Porzellanplatte vom geeigneten Zeitpunkt ab, läßt sich der Sättigungspunkt genau feststellen.

Die klare Lösung gelangt in kupfernen Verdampfern zur Konzentration auf etwa 27° Bé (heiß), wobei insofern eine besondere Vorsicht geboten ist, als das Salz, ähnlich wie Salmiak, an den Wänden der Eindampffanne effloresziert, weshalb deren Ränder, um ein Überkriechen desselben zu vermeiden, eingefettet werden müssen. Der Kristallisierungsprozeß vollzieht sich in genau der gleichen Einrichtung und unter den gleichen Bedingungen, wie dies für gelbes Blutlaugensalz schon eingehend geschildert worden ist. Die durch Abziehen und Abtropfen von der Mutterlauge befreiten Kristalle werden von den Fäden, sowie den Wänden und Böden der Kristallisiergefäße abgeklopft, abgespült und getrocknet. Dabei ist besondere Vorsicht erforderlich, weil das Salz, der Luft und dem Licht ausgesetzt, sich leicht verändert. Das Trocknen hat möglichst schnell im Dunkeln in mäßiger Wärme oder auch an der Luft zu erfolgen.

In den Mutterlauge, die durch wiederholtes Eindampfen auf etwa 29 bis 30° Bé weiter verarbeitet werden, reichert sich das Chlorkalium mehr und mehr an, und die daraus erhältlichen Kristalle müssen ihres Gehaltes an solchem wegen wiederholt umkristallisiert werden. Bei systematischer Verarbeitung enthält die Endlauge der letzten Kristallisation nur Chlorkalium, während aus den Kristallen das Chlorkalium größtenteils mit Wasser herausgelaugt und der Rückstand mit anderen, unreinen Kristallen weiter verarbeitet wird. Die Ausbeute an Ferricyankalium nach diesem Verfahren soll sich auf 85 bis 90 Proz. der Theorie stellen.

Riehn¹⁾ empfiehlt, statt des Chlors eine Lösung von Chlorkalk zu verwenden und kompliziert damit nur das Verfahren; Reichardt²⁾ schlägt Brom vor, das wohl nur für Laboratoriumsversuche in Frage kommen kann.

Um die Bildung der die Kristallisation des Ferricyankaliums beeinträchtigenden oder erschwerenden Chloride zu umgehen, hat Schönbein vorgeschlagen, die Oxydation des gelben Blutlaugensalzes mit Bleisuperoxyd im Sinne der folgenden Gleichung auszuführen:



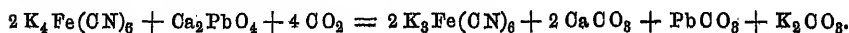
Man trägt in die kochende Lösung des Blutlaugensalzes das Oxydationsmittel ein unter gleichzeitigem Durchleiten eines Stromes von Kohlensäuregas, wodurch das ausfallende Bleioxyd sowie das entstehende Kalihydrat sogleich in die Carbonate verwandelt werden. Die Beseitigung des Kalihydrats ist wegen der sonst eintretenden Rückbildung von Ferrocyankalium erforderlich, und die Gewinnung des Bleioxyds als Carbonat hindert nicht dessen Weiterverarbeitung auf Bleisuperoxyd. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der großen Löslichkeit des Kaliumcarbonats, das sich bei der Kristallisation viel leichter und vollkommener vom Ferricyankalium trennen läßt als das Chlorid.

G. Lunge³⁾ hat das Verfahren geprüft und sagt, daß dabei nicht die unangenehmen grünen Nebenverbindungen wie bei dem Chlorverfahren ent-

¹⁾ Polyt. Notizbl. 27, 261. — ²⁾ Journ. Pharm. 15, 98. — ³⁾ Chem. Ind. 1880, S. 389.

stehen, die Ausbeute ausgezeichnet und das Produkt ein tadelloses sei. Fleck will damit nur eine Ausbeute von 74 bis 75 Proz. der Theorie erzielt haben. Seuberlich¹⁾ äußert sich in ähnlichem Sinne. Er sagt ferner, daß die Oxydation des gelben Blutlaugensalzes in der Kälte auch mit Mangansuperoxyd gelinge, wenn man auf je 1 Mol. Blutlaugensalz 1 Mol. Braunstein zusetze. Man erhalte nach dem Neutralisieren ein sehr reines Salz, dessen Lösung sich nur schwer filtrieren lasse, was aber durch Zusatz von kohlensaurem Salz unter Einblasen von Luft erleichtert werden könne, wobei die Manganoxyde so weit oxydiert würden, daß das Filtrieren keine Schwierigkeiten mehr bietet und das regenerierte Mangansuperoxyd von neuem zur Oxydation verwendet werden kann. Beide Verfahren seien geeignet, das alte Chlorverfahren zu verdrängen.

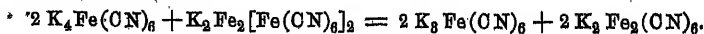
Kassner²⁾ hat das Schönbeinsche Verfahren unter Heranziehung des Sauerstoffs der Luft als Oxydationsmittel in origineller Weise verbessert. An Stelle von Bleisuperoxyd verwendet er eine Lösung von bleisauem Calcium in Gegenwart von Kohlensäure zur Oxydation:



Die Lösung wird vom ausgeschiedenen kohlensauren Blei durch Filtrieren getrennt und letzteres durch Glühen mit kohlensaurem Kalk in bleisaures Calcium zurückverwandelt, um für eine neue Oxydation gebrauchsfertig zu sein.

Die immerhin nicht ganz einfache fraktionierte Kristallisation der Lösung von Ferricyankalium und Pottasche umgeht Kassner auf eine sehr sinnreiche Art. Durch Einwirkung von Calciumplumbat auf Ferrocyancalecium erzeugt er eine Lösung von Ferricyancalecium. Beim Zusatz entsprechender Mengen dieser Lösung zur carbonathaltigen Ferricyankaliumlösung tritt unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalk doppelter Umsatz ein und man erhält eine Lösung von technisch reinem Ferricyankalium, die durch Filtrieren vom kohlensauren Kalk getrennt und durch Eindampfen zur Kristallisation in üblicher Weise weiter verarbeitet wird.

Bei einem älteren Verfahren von Williamson³⁾, das sich durch Einfachheit in der Ausführung auszeichnet, geschieht die Oxydation unter Vermittelung eines Eisenoxydsalzes. Man fällt die Lösung eines solchen mit einem Überschuß von Ferrocyankalium als sogenanntes „Williamsonsblau“, das nach dem Auswaschen wasserlöslich ist. Seine Lösung oxydiert, in geringem Überschuß angewendet, die Lösung von Ferrocyankalium im Sinne folgender Gleichung:

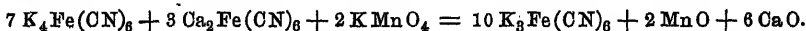


Die Lösung des Ferricyankaliums wird durch Filtrieren vom unlöslichen Kaliumferrocyan-eisen getrennt und letzteres durch einfache Oxydation wieder in „Williamsonsblau“ übergeführt. Nach Smee⁴⁾ wird die Ausbeute bei diesem Verfahren durch die Umkehrbarkeit der Reaktion begrenzt.

Petri⁵⁾ will zur Erzielung sehr reiner Lösungen das Salz auf elektrolytischem Wege oxydieren; das Ferricyankalium scheidet sich bei getrennten Zellen am positiven Pol in Form einer sehr reinen Lösung ab, während am negativen Pol Kalihydrat und Wasserstoff sich sammeln.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 507. — ²⁾ Chem. Ind. 1890, S. 121. — ³⁾ Journ. Pharm. 57, 231. — ⁴⁾ Jahresber. 17, 193. — ⁵⁾ Wagn. Jahresber. 1887, S. 676; Engl. Pat. 7426, 1886.

In dem D. R.-P. Nr. 69014 der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler wird angegeben, daß man nach allen den genannten Verfahren, auch den elektrolytischen, unreine Lösungen erhalte, wenn man von Alkaliferrocyaniden ausgeht. Sie ersetzt daher einen Teil des Ferrocyanids durch Ferrocyan calcium, wobei außer dem entstandenen Ferricyan kalium alle anderen Salze in den unlöslichen Niederschlag übergehen. Z. B.:



Auch beim Chlorprozeß verlaufe die Reaktion nach dieser Arbeitsweise glatter; man erhält aber dann Chlorcalcium in Lösung, dessen Entfernung infolge seiner außerordentlich großen Löslichkeit einfacher ist.

Die Anwendung von Persulfaten¹⁾ bietet in dieser Hinsicht keine Vorteile.

Erwähnt soll noch werden, daß man nach Skraup²⁾ rotes Blutlaugensalz durch Kochen einer Lösung von Cyankalium mit überschüssigem Eisenoxydhydrat erhält.

Gewinnung von Berlinerblau und anderen Cyanfarbstoffen.

Die Fabrikation von Cyanfarbstoffen, besonders von Berlinerblau, wurde früher im großen Maßstabe betrieben, so daß nach Bertelsmann (a. a. O. S. 277) bis zur Einführung der Cyanidlaugerei in der Goldgewinnung etwa 90 Proz. der Gesamterzeugung darauf verarbeitet wurden. Mit der Einführung von blauen Anilinfarblacken in den Farbenmarkt hat der Verbrauch und die Produktion an Eisencyanfarben eine starke Einbuße erlitten; überall da, wo man früher sich ausschließlich des Berlinerblaus bediente, sind heute blaue Teerfarben an dessen Stelle getreten und nur da, wo es sich um die Herstellung gewisser Mischungen, namentlich für grüne und gelbe Töne handelt, sind die Eisencyanfarben auch heute noch unentbehrlich.

Aus den ersten Anfängen des von Diesbach und seinen Zeitgenossen eingeführten Verfahrens zur Herstellung von Berlinerblau hat sich im Laufe der Zeit eine bis ins einzelne durchgearbeitete Arbeitsweise ausgebildet, deren weitere Entwicklung erst Ende der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts unter dem Einfluß der Anilinfarbenindustrie nachgelassen hat. Mit fortschreitender Erkenntnis in der Chemie der Cyanverbindungen hat man gelernt, die Fabrikation auf Grund stöchiometrischer Gesetze durchzuführen, nachdem Berzelius im Jahre 1819 gezeigt hatte, daß alle eisenhaltigen, blausauren Salze sich als Doppelcyanide auffassen lassen, z. B. das gelbe Blutlaugensalz als Cyaneisenkalium, $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4 \text{KCN}$, und es drei Jahre später Gmelin³⁾ gelungen war, durch Einwirkung von Chlor auf dieses Salz ein neues Cyaneisenkalium darzustellen, das er wegen seiner Farbe rotes Blutlaugensalz nannte und dem im Sinne der Berzeliusschen Auffassung die Formel $\text{Fe} 2(\text{CN})_6 \cdot 6 \text{KCN}$ zukam. Nachdem ferner durch Gay-Lussacs und Liebigs klassische Untersuchungen die Konstitution dieser eisenhaltigen Cyanverbindungen als Abkömmlinge der Radikale Ferrocyan und Ferricyan erkannt war, konnte die Fabrikation des Berlinerblaus und der Cyanfarbstoffe auf wissenschaftlicher Grundlage betrieben werden und führte bald zu einer blühenden, in ihren Erzeugnissen der Abwechslung nicht entbehrenden Industrie. Wir

¹⁾ D. R.-P. Nr. 81927 u. 83966, Beck. — ²⁾ Ann. d. Chem. 189, 376. —

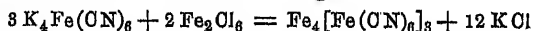
³⁾ Schweigg. Journ. 34, 325.

geben im folgenden eine Beschreibung der Verfahren zur Herstellung der bekanntesten Cyaneisenfarben im fabrikmäßigen Betriebe.

Berlinerblau. Nach den Ausführungen von Eibner und Gerstacker¹⁾ ist die Substanzbezeichnung „Berlinerblau“ für die neueren Blaufarben aus den Blutlaugensalzen wissenschaftlich und auch handelsüblich unzutreffend. Unter Berlinerblau verstand man früher Diesbachs Blau und hielt es nach der Erforschung seiner Zusammensetzung für das Eisenoxydsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure. Schon frühere Untersuchungen von Selmi, Williamson, Parry und Coste, Cherry, K. A. Hofmann, Skraup u. a. haben aber ergeben, daß dies kolloidale Produkt Wasser und Kali in wechselnden Mengen, teils als adsorbierte Stoffe, teils dem Molekül angehörig enthielt. Derartige Farben werden heute in Deutschland nicht mehr als Berlinerblau bezeichnet, sondern als Pariser-, Bronze-, Stahl- und Miloriblau, während die Bezeichnung Berlinerblau nur für Verschnitte gebräuchlich ist. Dagegen werden die technisch reinen Farbstoffe aus Blutlaugensalzen noch heute in Frankreich als Bleus de Prusse und in England als Prussian Blues gehandelt.

Außer diesen Bezeichnungen sind im Handel für den gleichen Gegenstand noch andere üblich, wie Turnbulls- oder Williamsonsblau, Hamburger- oder Erlangerblau, Neu- oder Ölblau u. dgl., die schließlich nur auf eine Qualitätsbezeichnung hinauslaufen. Nach unserer Ansicht ist die Bezeichnung Berlinerblau nicht allein historisch, sondern auch wissenschaftlich die einzig berechnigte — historisch, weil sie vom Erfinder und seinen Zeitgenossen dem, wenn auch nicht in unserem Sinne reinen Produkt beigelegt wurde, wissenschaftlich, weil es allgemein üblich ist, die in Eisensalzen durch Blutlaugensalze hervorgerufenen Niederschläge als Berlinerblau zu bezeichnen.

Die Fabrikation des Berlinerblaus und seiner Abarten wird in den Werken von Feuerbach²⁾ und Bertelsmann³⁾ ausführlich beschrieben. Das einfachste Verfahren basiert auf der Gleichung



und besteht in der Fällung verdünnter Eisenoxydsalzlösungen im Überschuß mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz. In der Praxis arbeitet man wegen des hohen Preises der Eisenoxydsalze auf einem umständlicheren, aber billigeren Wege, indem man von dem als Abfallprodukt in beliebigen Mengen erhältlichen Eisenvitriol ausgeht, dessen Lösung mit ungenügenden Mengen von gelbem Blutlaugensalz fällt und das entstehende Ferroferrrocyanid (Berlinerweiß) mit geeigneten Oxydationsmitteln in Berlinerblau überführt.

Das Verfahren ist neuerdings von E. Stock⁴⁾ beschrieben worden und zerfällt nach dessen Mitteilungen in zwei Phasen: die Herstellung des Weißteigs (Ferroferrrocyanid) und die Oxydation desselben zu Berlinerblau.

Die zu seiner Ausführung erforderliche Einrichtung besteht aus je zwei Lösebottichen für Blutlaugensalz und Eisenvitriol von etwa 1,4 m Höhe und 1 m Durchmesser, je einem Fäll- und Oxydierbottich, sowie zwei Waschbottichen von entsprechenden Dimensionen. Die Gefäße sind räumlich derart angeordnet, daß ihr Inhalt, der Reihenfolge der einzelnen Prozesse entsprechend, ineinander abgelassen werden kann. Die Gefäße sind sämtlich an die Dampf-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1913, S. 137. — ²⁾ Die Cyanverbindungen, Leipzig 1896. — ³⁾ Technologie der Cyanverbindungen, München und Berlin 1906. — ⁴⁾ Farbe und Lack 1913, S. 197.

und Wasserleitung angeschlossen und der Fällbottich besitzt außerdem ein mechanisches Rührwerk.

In den Lösekesseln werden je 50 kg Blutlaugensalz bzw. 45 kg Eisenvitriol (bei der Herstellung von Stahlblau 50 kg Eisenvitriol) in einer entsprechenden Menge Wassers unter Einleiten von direktem Dampf gelöst und nach erfolgter Lösung wird bis zum Rand der Bottiche mit Wasser aufgefüllt. Bei der Lösung des Eisenvitriols macht man zweckmäßig zur Zerstörung oberflächlich vorhandenen Eisenoxys einen Zusatz von etwa $\frac{3}{4}$ kg konzentrierter Salzsäure. Die Lösungen werden durch Absitzenlassen geklärt.

Zur Fällung wird der Inhalt der beiden Lösegefäße gleichzeitig bei angestelltem Rührwerk in den Fällbottich abgelassen mit der Maßgabe, daß beide Gefäße etwa zu gleicher Zeit entleert sind. Das Rührwerk bleibt darauf noch eine weitere halbe Stunde in Tätigkeit, worauf man mittels direktem Dampf aufkocht, absitzen läßt, die Flüssigkeit abzieht und diesen Waschprozeß bis zu völliger Erschöpfung des Niederschlags wiederholt. Man hat darauf zu achten, daß der Weißteig so konzentriert als möglich zur Oxydation gelangt, wodurch die letztere wesentlich beschleunigt wird. Das Dekantieren des Niederschlags nimmt lange Zeit in Anspruch und dauert jedesmal mehrere Tage.

Für die Oxydation des Niederschlags zu Berlinerblau werden verschiedene Mittel angewendet, deren Natur sich nach der Qualität des herzustellenden Produktes richtet.

Zur Herstellung eines Pariserblaus mit Kupferglanz empfiehlt Stock die Oxydation mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure. Zum ausgewaschenen Schlamm im Rührwerk werden 10,5 kg Schwefelsäure von 66° Bé gegeben und die Flüssigkeit mit Dampf auf etwa 70° erwärmt. Unter gutem Rühren läßt man darauf langsam eine Lösung von 3,5 kg chlorsaurem Kali in 20 Liter Wasser einlaufen und setzt das Rühren unter Aufkochen bis zur Vollendung der Blaubildung noch längere Zeit fort. Darauf läßt man den Inhalt des Rührbottichs in die Waschbottiche ab und süßt das Blau mit Wasser bis zur Erschöpfung aus, d. h. so lange, bis das Waschwasser mit blauem Lackmuspapier keine rote Farbenreaktion mehr zeigt.

Um ein Blau mit Indigoton herzustellen, geschieht die Oxydation mit Salpetersäure. Zu dem im bedeckten Rührwerk mit Abzug befindlichen Weißteig fügt man langsam und vorsichtig unter gutem Rühren 20 kg Schwefelsäure von 66° Bé. Man erwärmt mit Dampf auf 70° und läßt darauf langsam und in ganz kleinen Portionen 37½ kg Salpetersäure von 40° Bé einfließen, derart, daß die Reaktion nicht so heftig wird, um den Inhalt des Rührwerkes in starkes Steigen zu bringen.

Nach Beendigung der Reaktion kocht man die Masse mit Dampf auf, läßt erkalten und behandelt wie oben.

Man erhält ein Stahlblau mit mattem Glanz durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Salzsäure. Der zur Ausführung des Verfahrens dienende Oxydierbottich muß einen Durchmesser von 2 m bei 0,1 bis 0,8 m Höhe haben. Zum aufgerührten Weißteig fügt man 85 kg Salzsäure von 20 Proz., erhitzt die Masse auf 70° und läßt die Temperatur auf 50° herabgehen. Bei dieser Temperatur oxydiert man mit einer Lösung von 8 kg Kaliumbichromat in 15 Liter Wasser und verfährt im übrigen wie angegeben.

Zur Darstellung eines Pariserblaus mit Rotstich endlich wird zur Oxydation des Weißschlammes Chlor in Form von Chlorkalk angewendet. In

einem besonderen Gefäß erzeugt man sich eine Lösung von 50 kg Chlorkalk in heißem Wasser und läßt dieselbe zur Klärung absitzen; andererseits wird der Weißteig mit 40 kg gewöhnlicher Salzsäure versetzt und im Rührwerk auf 70° angewärmt. Unter gutem Rühren wird hierauf von der klaren Chlorkalklösung zum Inhalt des Rührwerks so lange einfließen gelassen, bis der Geruch nach Chlor in der Reaktionsmasse deutlich erkennbar ist. Man filtriert eine Probe und prüft den Rückstand durch Aufstreichen auf eine weiße Porzellanplatte auf seinen Farbton. Der Zusatz von Chlorkalklösung und Salzsäure wird so lange portionenweise fortgesetzt, bis die richtige Tiefe der Nuance erreicht ist. Man kocht auf und verfäht wie oben.

Erwähnt soll werden, daß die Oxydation des Weißteigs nach neueren Verfahren sich auch im Kathodenraume eines elektrolytischen Zersetzungsgefäßes ausführen läßt, wobei man je nach der Stärke des Stromes die verschiedensten Nuancen erhalten kann.

Nach dem Engl. Pat. Nr. 4513 vom Jahre 1903 erhitzt man gesättigte Lösungen von gelbem Blutlaugensalz mit Schwefelsäure in geringem Überschuß bei Unterdruck und fällt die Lösung mit einem Eisenoxydsalz. Aus dem Filtrat gewinnt man Eisenoxydulsalz, das unter Einleiten von Luft erneut zur Fabrikation an Stelle von Eisenoxydsalz verwendet werden kann.

Nach Bertelsmann¹⁾ wird die reinste Sorte von Berlinerblau, das sogenannte Pariserblau, in einer Operation aus den Lösungen von reinem Blutlaugensalz und reinem Eisenoxydsalz hergestellt, in der Weise, daß letzteres in geringem Überschuß vorhanden ist. Die Lösung des Ferrocyanalkaliums wird mit einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd unter den gegebenen Bedingungen vermischt und der Niederschlag in hohen Holzbottichen durch Absitzenlassen und wiederholtes Waschen mit Wasser gereinigt. Der durch Dekantieren möglichst vom Wasser befreite Niederschlag wird zwischen Tüchern gepreßt und in feuchtem Zustande in Würfel geschnitten, die man zunächst bei 30° sorgfältig trocknet, bis sie hart geworden sind. Darauf steigert man die Temperatur auf 100°, wodurch der Farbstoff den satten, tiefblauen Ton und den prächtigen Kupferglanz annimmt, der ihm nur im Zustande der höchsten Reinheit und feinsten Verteilung eigen ist und seinen hohen Handelswert bedingt.

Wir haben schließlich noch der Fabrikation von Turnbillsblau mit einigen Worten zu gedenken. Ob das unter dieser Bezeichnung noch heute gehandelte Produkt aus rotem Blutlaugensalz und Eisenoxydulsalz hergestellt wird, entzieht sich der Beurteilung, ist aber wenig wahrscheinlich. Die Herstellung desselben wird häufig als einfacher bezeichnet als die des Berlinerblaus, weil der Oxydationsprozeß wegfällt. Das ist natürlich ein Trugschluß, weil ja der Fällung des Farbstoffs stets die Oxydation des gelben Blutlaugensalzes zu rotem vorangehen muß. Das ist, wie wir gesehen haben, durchaus keine einfache und billige Sache und hebt alle die Vorzüge auf, die in der vermeintlichen Umgehung des Oxydationsprozesses gefunden werden könnten.

Im übrigen vollzieht sich die Fabrikation ganz in der für das Berlinerblau geschilderten Art und Weise, natürlich unter Wegfall der für die Oxydation des Weißteigs erforderlichen Einrichtungen und Operationen, so daß sich eine nähere Beschreibung derselben erübrigt.

¹⁾ Technologie der Cyanverbindungen, S. 278.

Dagegen muß eine Einzelheit aus der Fabrikation des Berlinerblaus noch näher besprochen werden. Wir haben schon mehrfach darauf hingewiesen, daß das Filtrieren und Auswaschen der voluminösen Niederschläge des Berlinerblaus und seines Zwischenproduktes eine sehr zeitraubende Arbeit ist. Bössner¹⁾ führt an, daß das Filtrieren dieser Niederschläge eine der unangenehmsten Arbeiten ist, die in der Industrie überhaupt vorkommen. Man muß die Niederschläge wenigstens 24 Stunden absitzen lassen, um die überstehende klare Lauge abziehen und den Schlamm durch Filterpressen aus Holz oder Eisen verarbeiten zu können. Der saure Charakter der Lösungen erfordert Membranpumpen, um in die Pressen befördert werden zu können, und trübes Filtrieren ist die Regel, so daß man die Filtrate durch große Klärbecken laufen lassen muß, um Blauverluste zu vermeiden. Das Auswaschen mit Wasser in der Filterpresse nimmt lange Zeit in Anspruch, und die Preßkuchen bilden meist eine schleimige Masse, die eine häufige und umständliche Reinigung der Pressen erforderlich macht. Der Gehalt der Kuchen an Blau beträgt selten mehr als 30 Proz., auf $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ berechnet.

Das Berlinerblau kommt in seinen verschiedenen Abarten sowohl in festem Zustand als Pulver und in Stücken, wie auch in Pastenform in den Handel; in letzterem Fall mit einem Reingehalt von etwa 35 bis 40 Proz. Seine Eigenschaften sind bereits im wissenschaftlichen Teil beschrieben worden. Das gewöhnliche Berlinerblau des Handels ist meist geringwertiger, als die nach obigem Verfahren erhaltenen Produkte. Zur Herstellung des gewöhnlichen Berlinerblaus verwendet man in der Regel rohes Blutlaugensalz und führt die Fällung unter Zusatz von Alaun zur Eisenlösung aus, wodurch man einesteils das im Blutlaugensalz vorhandene Kaliumcarbonat beseitigt, andererseits durch die Ausscheidung von Tonerdehydrat die Ausbeute erhöht, natürlich unter Aufhellung der Nuance. Das geringste Erzeugnis, das sogenannte Mineralblau, enthält meist nicht mehr als 10 Proz. wirkliches Berlinerblau. Als Zusätze dienen Gips, Schwerspat, weißer Ton, Kartoffel- und Weizenstärke.

Werden bei der Fällung der Eisensalze durch Ferro- oder Ferricyanid letztere im Überschuß angewendet, einerlei ob bei Herstellung von gewöhnlichem Berlinerblau oder Turnbullsblau, so erhält man wasserlösliches Berlinerblau, $KFe_3Fe(CN)_6 + H_2O$. Zu seiner Darstellung gibt Brücke folgende Anweisung:

2,17 kg gelbes Blutlaugensalz werden in 10 Liter Wasser gelöst und mit einer Lösung von 200 g Eisenchlorid in 2 Liter Wasser vermischt. Vom entstandenen Niederschlag gießt man nach einigem Stehen die klare Lösung ab, bringt den Rückstand auf ein Koliertuch und läßt gut abtropfen. Darauf wäscht man so lange mit Wasser, bis das Filtrat blau gefärbt erscheint und preßt den Rückstand im Tuch zwischen Filterpapier gut aus. Man löst den Rückstand in Wasser, trennt von unlöslichem Berlinerblau durch Filtration und salzt den Farbstoff aus der klaren Lösung durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von schwefelsaurem Natron aus. Man trennt den Farbstoff durch Kolieren und Auswaschen von der Lauge, preßt ihn aus und läßt ihn an der Luft trocknen. Er stellt eine tiefblaue, leicht zerreibliche und in

¹⁾ Verarbeitung der ausgebrauchten Gasreinigungsmassen 1902, S. 64.

Wasser leicht lösliche Masse vor, die früher vielfach zur Herstellung von blauer Schreibfarbe verwendet wurde, heute aber ohne irgend welche Bedeutung ist,

Beim Fälln seiner wässerigen Lösung mit einem Eisensalz entsteht ein Niederschlag von unlöslichem Berlinerblau, indem das Kaliummolekül durch Eisen ersetzt wird. Daraus ist seine Bildung erklärlich¹⁾.

Von braunen Cyanfarben sind das Berlinerbraun und Hatchettsbraun bekannt geworden. Ersteres erhält man nach Bertelsmann²⁾ durch vorsichtiges Erhitzen von Berlinerblau auf 250° als braunen Rückstand, der in tadelloser Farbe nur unter Verwendung des reinsten Blaus erhalten wird. Hatchettsbraun wird durch Fälln einer Kupfervitriollösung mit Ferrocyankalium erzeugt und findet nach Feuerbach³⁾ als Anstrichfarbe Verwendung.

Guyards Violett (Kupferoxyferrocyanür), das sich hauptsächlich zur Verwendung im Zeugdruck eignet, wird nach J. Depierre⁴⁾ durch Einwirkung von Kupferammoniumsulfat auf Ferrocyankalium hergestellt. Beim Erhitzen des ausgewaschenen trockenen Niederschlags auf 170° geht er unter Verlust von etwas Cyan und Ammoniak und Aufnahme von Sauerstoff in einen anderen Zustand über, wobei sich die prächtige violette Farbe bildet. Geht man beim Erhitzen über 170° hinaus, so hat man es vollkommen in der Hand, die Färbung von Violett bis Blau zu variieren.

Der Farbstoff stellt ein leichtes Pulver dar, dessen Tönung dem Violett BV₂ der Chevreulschen Skala oder dem Violett 22 T der Raddeschen Skala entspricht. Er besitzt ein sehr großes Deckvermögen und widersteht der Dämpfung und der Einwirkung der Luft vollkommen; auch durch andere Einflüsse chemischer Natur wird er nur wenig verändert.

Die Herstellung eines roten Cyanfarbstoffs, des Cyanpurpurs, ist von Bong⁵⁾ angegeben worden. Zu seiner Darstellung fügt man nach G. Witz⁶⁾ zu 100 ccm einer gesättigten Kupfervitriollösung mit 20 ccm einer mit dem doppelten Volum Wasser verdünnten Schwefelsäure eine Lösung von reinem Cyankalium, bis die ursprünglich eingetretene rote Färbung der Lösung verschwunden ist. Aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von überschüssiger Eisenvitriollösung in der Kälte ein violett gefärbter Niederschlag, der sich gleichfalls für den Zeugdruck eignet. Die Farbe wird aus den Lösungen auf der Faser entwickelt und färbt Wolle, Seide und albuminierte Baumwolle nach Zusatz von Weinsäure waschecht purpurrot.

Es ist kaum anzunehmen, daß außer Berlinerblau einer der genannten anderen Cyanfarbstoffe in größeren Mengen zur Anwendung gelangt.

J. H. Madsen⁷⁾ will die ausgebrauchten Gasreinigungsmassen durch eine rein mechanische Behandlung auf brauchbare, cyanhaltige Farbstoffe verarbeiten, wobei angeblich die blaßgelbe Farbe des Schwefels, die rotbraune des Eisenoxyds und die blaue der vorhandenen Cyanverbindungen zu blauen bis tiefgrünen Komplementärfarben führen sollen. Die Verarbeitung auf nassem Weg besteht im allgemeinen im Pulverisieren, Auswaschen, Schlämmen und Trocknen der Massen in Zentrifugen und Trockenräumen. Zur Verarbeitung

¹⁾ Vgl. Skraup, Lieb. Ann. 186, 371. — ²⁾ A. a. O., S. 283. — ³⁾ Cyanen 1896, S. 228. — ⁴⁾ Bull. Soc. Ind. de Rouen 1879, p. 257. — ⁵⁾ Bull. soc. chim. (N. S.) 28, 231. — ⁶⁾ Bull. Soc. Ind. de Rouen 1878, p. 114. — ⁷⁾ D. R.-P. Nr. 261 000, 1910.

auf trockenem Weg müssen die Massen zuvor zur Entfernung der löslichen Salze ausgelaugt werden; sie werden darauf getrocknet, in Kugelmøhlen gemahlen und durch Windseparatoren von den groben Verunreinigungen getrennt.

Man erhält je nach der Beschaffenheit der Massen und der Art ihrer Verarbeitung bald tiefblau-, bald olivengrün- oder braungefärbte Endprodukte, die zur Herstellung von Wasser-, Leim-, Öl- oder Druckfarben geeignet sein sollen.

III. Analytischer Teil.

Sechstes Kapitel.

Prüfung und Untersuchung der Cyanverbindungen.

I. Qualitative und quantitative Analyse der Cyanverbindungen.

Cyanwasserstoffsäure und einfache Cyanide der Alkalien und alkalischen Erden.

Erkennung. Die Blausäure besitzt einen charakteristischen, bittermandelöartigen Geruch, den auch die einfachen Cyanide unter dem Einfluß der Kohlensäure der Luft zeigen. Ihr Nachweis in freiem oder gebundenem Zustand gelingt leicht nach folgenden Reaktionen. Beim Versetzen mit Silbernitratlösung entsteht ein weißer, käsiger, lichtbeständiger Niederschlag von Cyansilber, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, dagegen in Ammoniak und Thiosulfatlösung löslich ist und beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure unter Entwicklung von Blausäure in Chlorsilber übergeht. Nach dem Kochen der Lösung mit Kalilauge, Eisenchlorid und Eisensulfat entsteht auf Zusatz von Salzsäure ein Niederschlag von Berlinerblau. Beim Abdampfen der Lösung mit einigen Tropfen gelben Schwefelammoniums wird Rhodanat gebildet, das man nach Ansäuern des Rückstandes im Filtrat durch Zusatz weniger Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung durch die blutrote Färbung der Lösung erkennen kann. Linck und Moeckel¹⁾ geben folgende Empfindlichkeitsgrenzen für die genannten Reaktionen auf:

Cyansilberreaktion	1 : 25 000
Berlinerblaureaktion	1 : 50 000
Rhodanreaktion	1 : 400 000

Lea²⁾ versetzt die neutrale Lösung mit einer Lösung von reinem Eisenoxydsalz und wenigen Tropfen von Uran- oder Kobaltnitratlösung; bei Anwesenheit von Blausäure tritt ein mehr oder weniger intensiver purpurner Niederschlag ein. Vortmann³⁾ führt die Blausäure durch Versetzen mit einigen Tropfen Kaliumnitrit- und Eisenchloridlösung und so viel verdünnter Schwefelsäure, daß die braune Farbe des basischen Eisenoxydsalzes in Gelb umschlägt, Aufkochen der Lösung und Zusatz von etwas Ammoniak in

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 17, 455. — ²⁾ Sill. Am. Journ. 9, 121. — ³⁾ Rep. analyt. Chem. 6, 559.

Nitroprussidkalium über, das mit wenigen Tropfen stark verdünnten Schwefelammoniums die bekannte, von Violett in Blau, Grün und Gelb umschlagende Farbenreaktion gibt.

Linck und Moeckel¹⁾ empfehlen als ebenso empfindlich, wie die Rhodanreaktion, ein Reagenzpapier, das sie durch aufeinander folgendes Tränken von Filtrierpapier mit je einer 4proz. Lösung Guajakharz in Alkohol und von Kupfervitriol in Wasser herstellen. Nach Weekhuizen²⁾ ist eine alkoholische Lösung von Phenolphthalein mit einer Kupferlösung von 1:2000 ein scharfes Reagens auf Cyanwasserstoffsäure. Setzt man dieser Lösung eine blausäurehaltige Flüssigkeit zu, so entsteht infolge der Bildung von Phenolphthalein eine intensiv rote Färbung, die selbst in einer Verdünnung von 1:500000 noch deutlich wahrnehmbar ist.

Bestimmung. Die Bestimmung der Blausäure in einer wässrigen Lösung kann sowohl auf gewichts- als auch auf maßanalytischem Wege geschehen. Nach der gewichtsanalytischen Methode wird eine klare Lösung der Cyanwasserstoffsäure oder des Cyanids mit Salpetersäure derart angesäuert, daß der Überschuß an freier Salpetersäure in Lösung 2 Proz. nicht übersteigt. Die Lösung wird in eine Silbernitratlösung gegeben, ohne Erwärmen absetzen gelassen, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung des Cyans in Form von metallischem Silber wird der Niederschlag in einem Porzellantiigel eine Viertelstunde auf Rotglut erhitzt.

Die Trennung des Cyansilbers von Chlor-, Brom- und Jodsilber erfolgt durch Kochen des Niederschlags mit einer Lösung von frischgefälltem Quecksilberoxyd in Essigsäure, welche das Cyansilber beim Kochen in Cyanquecksilber und essigsaures Silber überführt. Man filtriert die unlöslichen Silberverbindungen ab und bestimmt in der Lösung das Silber als Chlorsilber oder zweckmäßiger als metallisches Silber durch Reduktion im Wasserstoffstrom, weil das Chlorsilber leicht etwas Quecksilber mitreißt, das sich beim Glühen des Niederschlags nicht vollkommen verflüchtigt.

Zur maßanalytischen Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure bedient man sich in der Regel der Methode von Liebig. Je nach Konzentration der Lösung werden 10 bis 15 ccm derselben in ein Becherglas pipettiert, so daß man maximal 0,10 g Blausäure in Lösung hat, 5 ccm Normalnatronlauge und 0,5 g Natriumbicarbonat zugesetzt und die Flüssigkeit auf 50 bis 60 ccm gebracht. Man titriert so lange mit einer $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung, als der Niederschlag sich löst bis zum Eintritt eines schwachen Opalisierens der Lösung. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung entspricht 0,005404 g Cyanwasserstoffsäure.

Fordos und Gélis³⁾ bedienen sich zur Bestimmung einer Lösung, die höchstens 0,05 g Cyanwasserstoff enthalten soll, versetzen dieselbe mit 4 ccm n-Natronlauge und 0,5 g Natriumbicarbonat, verdünnen auf etwa 1 Liter und lassen so lange $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung zuffießen, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt erscheint. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung entspricht 0,001351 g Cyanwasserstoffsäure.

Hannay⁴⁾ benutzt $\frac{1}{10}$ n-Quecksilberchloridlösung zur Titration der Cyanide. Die wässrige Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak schwach

¹⁾ A. s. O. — ²⁾ Pharm. Weekblad 1905, S. 271. — ³⁾ Journ. Pharm. Chim. 28, 48. — ⁴⁾ Armstrong, Chem. News 37, 129.

alkalisch gemacht und mit einer auf das Doppelte verdünnten Lösung von $\frac{1}{10}$ n-HgCl₂-Lösung unter beständigem Umrühren versetzt, wobei sich zunächst Quecksilbercyanid und Chlormetall bilden. Sowie alles Cyanid verbraucht ist, tritt beim geringsten Überschuß von Quecksilberchlorid ein leicht wahrnehmbares Opalisieren ein, das weder durch vorhandene Chloride, Sulfate und Nitrate der Alkalien, noch durch Cyanate, Sulfocyanate und Silbersalze beeinflusst wird. Nur große Mengen von Ammoniumsalzen wirken störend.

Komplexe Cyanide.

1. Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Erkennung. Eisenoxydsalzlösungen fallen aus der sauren Lösung der Ferrocyanide einen weißen, an der Luft sich blau färbenden Niederschlag; mit Eisenoxydsalzlösung entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau, das durch Kochen mit Alkali wieder entfärbt wird. Silbernitrat fällt weißes, gelatinöses Ferrocyan Silber, Kupfersulfat braunrotes Ferrocyan Kupfer. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd in wässriger Lösung bildet sich lösliches Cyanquecksilber unter Ausscheidung von Metalloxyd. Der Nachweis mit Hilfe der Berlinerblaureaktion gelingt noch bei einer Verdünnung von 1:50000 (s. o.).

Bestimmung. Eine zuverlässige Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure scheint nicht zu existieren. Das Verfahren von Rose-Finkener zur Bestimmung als Cyansilber ist nach Treadwell¹⁾ nicht genau; besser ermittelt man den Cyangehalt durch Elementaranalyse. Recht gut lassen sich lösliche Ferrocyanide auf maßanalytischem Weg durch Titration mit Permanganatlösung nach dem Verfahren von De Haën²⁾ bestimmen.

Man löst 10 g des Salzes zu 1 Liter in Wasser auf und bringt von dieser Lösung 50 ccm in eine weiße Porzellanschale, fügt 100 bis 150 ccm Wasser und 10 bis 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:4 Vol. Wasser) hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung, bis die Flüssigkeit einen roten Stich zeigt. Das Verfahren gibt nach Müller und Diefenthaler³⁾ nur dann zuverlässige Resultate, wenn es in sehr verdünnter und stark saurer Lösung vorgenommen wird. Sollte beim Titrieren eine milchige Trübung entstehen, so braucht man nur zu verdünnen und sorgfältig weiter zu titrieren, um diese zum Verschwinden zu bringen. Der Endpunkt der Titration zeigt sich durch den Farbenumschlag von grünlichgelb zu rötlichgelb und wird durch einen Tropfen der Permanganatlösung hervorgerufen. Vgl. auch Bollenbach⁴⁾ und Mecklenburg⁵⁾.

Ferrocyanverbindungen, die in Wasser nicht löslich sind, werden erst durch Kochen mit Pottaschelösung aufgeschlossen, die Lösung filtriert und die Bestimmung dann in gleicher Weise, wie angegeben, ausgeführt. Man kann dieselben auch durch Kochen mit Quecksilber in Quecksilbercyanid überführen und dies auf bekannte Weise bestimmen. Zur Untersuchung von reinem Berlinerblau zerreibt Walther Feld⁶⁾ 0,5 g des Produktes mit 4 bis 5 ccm achtfach normaler Natronlauge in glasierter Reibschale bis zu völliger

¹⁾ K. Lehrb. d. analyt. Chem. 2, 284, 1911. — ²⁾ Ann. Chem. Pharm. 90, 167.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 1910, S. 418. — ⁴⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 47, 567.

⁵⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 67, 322. — ⁶⁾ Journ. f. Gasbel. 1908, S. 565.

Zersetzung, spült den Inhalt in einen Destillierkolben und kocht mit 150 ccm Wasser bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches. Darauf werden 30 ccm dreifach normales Chlormagnesium zugefügt, zum Sieden erhitzt und 100 ccm kochend heißes $\frac{1}{10}$ n-Quecksilberchlorid-einfießen gelassen. Der Apparat wird geschlossen und die Blausäure durch halbstündiges Kochen in 20 ccm zweifach normaler Natronlauge unter Wasserverschluß hineindestilliert. Die Bestimmung der Blausäure im Destillat erfolgt auf übliche Weise.

2. Salze der Ferricyanwasserstoffsäure.

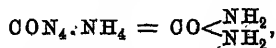
Erkennung. Die Salze der Ferricyanwasserstoffsäure unterscheiden sich von denen der Ferrocyanwasserstoffsäure dadurch, daß ihre Lösungen mit Eisenchlorid keinen blauen Niederschlag, sondern nur eine dunklere Färbung geben. Dagegen werden sie durch Eisenoxydulsalze unter Bildung von Berlinerblau gefällt. Sie liefern ferner mit Kupfersulfatlösung einen gelbgrünen Niederschlag von Ferricyankupfer.

Bestimmung. Für die gewichtsanalytische Bestimmung gilt das unter Ferrocyanwasserstoffsäure Gesagte. Die maßanalytische Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure beruht auf der Reduktion der Ferricyanide und Titrieren des entstandenen Ferrocyanids mit Permanganatlösung, wie angegeben.

Man löst in einem 500 ccm-Kolben 4,0 g des Salzes in 200 ccm Wasser, fügt Kalilauge bis zu stark alkalischer Reaktion, erhitzt zum Sieden und versetzt mit einer konzentrierten Lösung von Eisenvitriol. Zunächst entsteht ein brauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat, der sich später durch Übergang in Eisenoxyduloxyd schwarz färbt, was gleichzeitig die Beendigung der Reaktion anzeigt. Man läßt erkalten, füllt den Kolben bis zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert 100 ccm des Filtrats (= 1,0 g Substanz), nach Verdünnen auf 200 ccm und Ansäuern mit Schwefelsäure durch $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung, wie oben angegeben.

Salze der Cyansäure.

Erkennung. Cyansäuresalze der Alkalien unterscheiden sich von Alkalicyaniden durch ihre Löslichkeit in Alkohol. Charakteristisch ist die Fähigkeit des Ammoniaksalzes, sich beim Erwärmen in Harnstoff umzulagern:



eine Reaktion, die auch mit jedem anderen Alkalicyanat bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes eintritt. Cyansaures Alkali findet sich neben etwas Carbonat zuweilen im Handelscyanid, dessen Wirksamkeit es herabsetzt. Eine genaue Methode zu ihrer Bestimmung ist daher erwünscht.

Bestimmung. Es sind titrimetrische Methoden von Allen¹⁾, Mellor²⁾, und Victor³⁾ angegeben worden, deren Zuverlässigkeit von Herting⁴⁾ bezweifelt wird. Nach Treadwell⁵⁾ besteht die einzige Art der Untersuchung der cyansauen Salze in der Elementaranalyse. Für die Bestimmung der

¹⁾ Comm. Org. An. 1896, 8, 484. — ²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 40, 21 f. —

³⁾ Ebend., S. 462 f. — ⁴⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1901, S. 585. — ⁵⁾ A. a. O., S. 307.

Cyansäure neben Cyanwasserstoffsäure und Kohlensäure in einem Gemisch von Kalisalzen (Handelscyankalium) wird von ihm folgende Differenzmethode angegeben:

Man bestimmt in einer Probe der Substanz die Kohlensäure bei Gegenwart von Ammoniak durch Fällen mit Chlorcalcium als Carbonat, wäscht und glüht dasselbe auf Calciumoxyd und berechnet aus dem Gewicht den Gehalt an Kaliumcarbonat. In einer zweiten Probe wird das Cyan auf bekannte Weise als Cyansilber bestimmt und auf Alkalicyanid umgerechnet. In der dritten und letzten Probe wird die Gesamtmenge des Kaliums durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Wägen des Rückstandes ermittelt. Die Menge des vorhandenen Kaliumcyanats läßt sich aus der Gesamtmenge des Kaliums abzüglich der als Cyanid und Carbonat bestimmten Mengen berechnen.

Salze der Rhodanwasserstoffsäure.

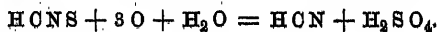
Erkennung. Rhodansalze werden durch die erwähnte, außerordentlich scharfe und intensive blutrote Färbung ihrer wässerigen Lösung mit Eisenoxydsalzen mit Sicherheit erkannt. Aus der Lösung fällt Silbernitrat weißes, in Ammoniak und konzentrierter Schwefelsäure leicht, in verdünnter Salpetersäure unlösliches Rhodansilber, Kupferoxydulsalz weißes Kupferrhodanür, und auch mit Quecksilberchlorid entsteht ein weißer Niederschlag von Rhodanquecksilber. Vor dem Lötrohr geschmolzen, zeigen sie die Heparreaktion.

Bestimmung. Gewichtsanalytisch kann die Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure mit gutem Erfolg auf verschiedene Weise ausgeführt werden:

als Cuprorhodanid, $\text{Cu}_2(\text{ONS})_2$, indem man die neutrale oder schwach schwefel- oder salzsaure Lösung mit 20 bis 25 ccm gesättigter Schwefligsäurelösung versetzt und so lange Kupfersulfatlösung zufügt, bis die Lösung schwach grün gefärbt erscheint und nach mehrstündigem Stehen durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel filtriert. Nach dem Auswaschen mit schwach schwefligsäurehaltigem Wasser und zuletzt mit Alkohol wird bei 130 bis 140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen;

als Silberrhodanid, Ag.CNS, nur bei Abwesenheit von Halogenwasserstoff- und Blausäure, sonst nach Treadwell¹⁾ vorzügliche Methode. Man versetzt die wässerige Lösung in der Kälte mit schwach salpetersaurer Silbernitratlösung in geringem Überschuß, rührt stark um, filtriert durch einen Gooch-Neubauer-Tiegel, wäscht mit Wasser, zuletzt mit etwas Alkohol und trocknet den Niederschlag bei 130 bis 150°;

als Baryumsulfat. Nach Alt²⁾ durch Oxydation mit Salpetersäure:



Man löst 1 g des Rhodanids in Wasser, setzt etwas mehr als die berechnete Menge kristallisierten Chlorbaryums zu, säuert mit Salpetersäure stark an und erhitzt zum Sieden, bis alle Blausäure ausgetrieben ist. Man verdünnt mit Wasser, kocht auf, filtriert, wäscht aus, trocknet und wägt. 1 Mol. BaSO_4 = 1 Mol. HCNS.

Die Oxydation läßt sich nach Treadwell auch mit Bromwasser oder Wasserstoffperoxyd ausführen.

¹⁾ A. a. O., S. 281. — ²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 8258.

Zur titrimetrischen Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure löst man nach Volhard 1 g des Salzes in 1 Liter Wasser und titriert die schwach salpetersaure Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung unter Verwendung von Eisenoxydsulfat als Indikator.

Zur Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure neben Cyanwasserstoffsäure titriert man die alkalische Lösung auf Cyan mit $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung, wie üblich bis zu bleibender Trübung (s. oben). Hierauf fügt man einen Überschuß von Silberlösung zu, säuert mit Salpetersäure an, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem gemessenen Teil des Filtrats den Überschuß an Silber mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodankaliumlösung nach Volhards Methode zurück.

Auf maßanalytischem Wege lassen sich nach Treadwell¹⁾ Chlor-, Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure nebeneinander wie folgt bestimmen: Man bestimmt in einer Probe das Cyan mit $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung wie üblich. Eine zweite Probe versetzt man mit $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung im Überschuß, säuert mit Salpetersäure an, filtriert und wäscht den Niederschlag mit Wasser; im Filtrat bestimmt man den Überschuß an Silber mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodankaliumlösung nach Volhard. Aus dem durchstochenen Filter wird der gewaschene Niederschlag mit konzentrierter Salpetersäure in einen Kolben gespült und dreiviertel Stunden lang gekocht, wobei Rhodan- und Cyansilber in Lösung gehen, während das Chlorsilber zurückbleibt. Man verdünnt die Lösung auf etwa 100 ccm, fügt die zur Fällung der Schwefelsäure genügende Menge von Baryumnitratlösung zu und titriert das Cyan- und Rhodansilber, ohne vom Chlorsilber und Baryumsulfat abzufiltrieren, nach Volhard mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodankalium.

Die Berechnung geschieht wie folgt. Es seien

t ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung zur Titrierung des Cyans in alkalischer Lösung verbraucht worden und zur Fällung derselben Cyanmenge in saurer Lösung würden $2t$ ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung erforderlich sein; ferner

T ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung zur Fällung des Chlors + Cyans + Rhodans in saurer Lösung verwendet worden und endlich

t_1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Rhodankaliumlösung verbraucht worden, um Cyan- und Rhodansilber zu fällen, so ist

$$\text{Cyan} = t \cdot 0,005\,202 \text{ g CN}$$

$$\text{Rhodan} = (t_1 - 2t) \cdot 0,005\,91 \text{ g CNS}$$

$$\text{Chlor} = (T - t_1) \cdot 0,003\,546 \text{ g Cl}$$

II. Prüfung und Untersuchung der Rohmaterialien.

1. Bestimmung des Cyanwasserstoffs in Kohlegasen.

Zur Bestimmung des Cyanwasserstoffs im Leuchtgas hat Drehschmidt²⁾ ein Verfahren angegeben, das auf der Überführung des gesamten Cyans in Cyanquecksilber bzw. Ammoniumcyanid und Titration des letzteren mit Silberlösung beruht. Zur Absorption des Cyanwasserstoffs dienen zwei Waschflaschen in der durch Fig. 29 dargestellten Form. Man gibt in die erste 15 ccm einer 10proz. Eisenvitriollösung und 15 ccm einer 33proz. Kalilauge, in die zweite je 5 ccm dieser beiden Lösungen und 20 ccm destilliertes Wasser. Durch Schlauchverbindung werden beide Flaschen miteinander verbunden;

¹⁾ A. a. O., S. 585. — ²⁾ Vgl. Bertelsmann, Lehrb. d. Leuchtgasind. 1, 207.

man schließt die erste an die Gasleitung, die zweite an einen Gaszähler unter Zwischenschaltung einer mit Bleizuckerlösung gefüllten Waschflasche an und läßt in ruhigem Strom (etwa 60 bis 80 Liter stündlich) 100 Liter Gas hindurchstreichen.

Der Inhalt der beiden Waschflaschen wird in einen 300 ccm-Kolben gebracht, mit 10 bis 15 ccm 10proz. Ammonsulfatlösung versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Darauf fügt man 30 g rotes Quecksilberoxyd und einige Tropfen Ammoniak hinzu, schüttelt um und erhitzt eine halbe Stunde lang zum Sieden. Nach dem Erkalten füllt man den Kolben bis zur Marke auf, gibt noch 2,6 ccm Wasser als Korrektur für die

Fig. 29.



festen Substanz hinzu, schüttelt um und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben. 250 ccm der klaren Flüssigkeit werden in einem 300 ccm-Kolben mit 7 g chlorfreiem Zinkstaub und 7 ccm Salmiakgeist versetzt, geschüttelt, bis zur Marke aufgefüllt und nach dem Mischen wie vorher filtriert. Von dem erhaltenen Filtrat gibt man 200 ccm in einen 500 ccm-Kolben, setzt 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung und 50 ccm Salpetersäure zu, mischt, füllt bis zur Marke auf, mischt wieder und filtriert. 250 ccm dieser Lösung werden dann mit $\frac{1}{20}$ n-Rhodanammoniumlösung unter Zusatz von Eisenoxydulsulfat als Indikator bis zu bleibender Rosafärbung titriert. Die Menge der hierfür verbrauchten Kubikzentimeter Rhodanlösung sei A ; man subtrahiert sie von 50 und multipliziert den Rest $50 - A$ mit 4,676, um den

Gehalt von 1 cbm Gas in Gramm C_2N_2 zu erhalten. Wendet man hierbei den Faktor 17,654 an, so erhält man die Menge in Gramm $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$.

Man kann die Bestimmung auch in einfacherer, aber genügend genauer Weise wie folgt ausführen: 100 Liter des zu untersuchenden Gases werden unter Benutzung eines Gasmessers mit der Maßgabe durch drei Waschflaschen geleitet, daß die ganze Operation etwa eine Stunde in Anspruch nimmt. Von den Waschflaschen enthält die erste 20 ccm einer Lösung von 10 g Eisenvitriol in 100 ccm Wasser, die zweite 20 ccm Kalilauge von $30^\circ B^e$ und die dritte 10 ccm Wasser. Dabei färbt sich der Inhalt der ersten Flasche nach kurzer Zeit infolge von Schwefeleisenbildung schwarz, während der Inhalt der zweiten Flasche sich erst ganz zuletzt etwas dunkler färbt und der Inhalt der dritten Flasche farblos bleibt.

Die Inhalte der drei Waschflaschen werden quantitativ in einen 500 ccm-Kolben gespült, 20 ccm Kalilauge $20^\circ B^e$ zugefügt, zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 100 ccm des Filtrats werden in einem Becherglas vorsichtig und unter Vermeidung zu starken Schäumens mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei Entfärbung der vorher braunen Lösung eintritt, und mit Normalzinksulfatlösung, 10,2 g chemisch reines Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7H_2O$ und 10 ccm 60 grädige Schwefelsäure auf 1 Liter, titriert. Die Lösung wird auf eine frisch bereitete Lösung von 10 g reinen Blutlaugensalzes, $K_4Fe(CCN)_6 \cdot 8H_2O$ im Liter durch Tüpfelprobe unter Verwendung von Eisenchlorid 1:100 als Indikator eingestellt.

Auch zur Ausführung der Titration der cyanhaltigen Lösung muß die Tüpfelprobe verwendet werden, die so ausgeführt wird, daß man auf ein Stück eisenfreies Reagenzpapier einen Tropfen des Indikators bringt und daneben einen der zu titrierenden Flüssigkeit. An der Berührungszone der beiden ausgelaufenen Tropfen entsteht, solange noch Ferrocyan zugegen ist, eine blaue Zone.

Man hat darauf zu achten, daß das Eisenchlorid nicht in das Zentrum des Tropfens der zu titrierenden Flüssigkeit gelangt, weil das hier anwesende Ferrocyanzink gleichfalls die blaue Eisenreaktion ergibt. 1 ccm der Normalzinklösung entspricht $0,0102 \text{ g. K}_4\text{Fe(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, zur Bestimmung des Gehaltes von 1 ccm des Gases an Cyan, berechnet auf $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dient daher die Formel $0,0102 \times 5 \times 10 \times x$, worin x die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Normalzinklösung bedeutet.

2. Untersuchung des Ammoniakwassers auf Cyanverbindungen.

Im Ammoniakwasser der Gasanstalten und Kokereien findet sich das Cyan, wie wir gesehen haben, in der Form von Cyanwasserstoff bzw. Cyanammonium, Rhodanammonium und Ferrocyanammonium. Wir haben es nur mit der Bestimmung dieser drei Bestandteile zu tun, die Wiedergabe eines vollständigen Analysenganges erübrigt sich für unsere Zwecke.

Die Bestimmung des Rhodanammoniums kann sowohl auf kolorimetrischem, als auch auf maßanalytischem Wege erfolgen. Der geringen, im Ammoniakwasser vorhandenen Menge von Rhodanverbindungen wegen zieht Pfeiffer¹⁾ den ersten Weg vor.

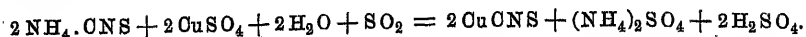
Für die kolorimetrische Bestimmung werden 10 ccm Ammoniakwasser mittels Chlorzinklösung entschwefelt und von Ferrocyanalz z befreit, filtriert und auf $\frac{1}{2}$ Liter verdünnt. Davon nimmt man 100 ccm (entsprechend 2 ccm Gaswasser) in ein Kolorimeterrohr von etwa 3 cm Weite und 22 cm Höhe und fügt 2 ccm einer 5proz. Eisenchloridlösung und 2 ccm Salzsäure hinzu. In ein gleiches Kolorimeterrohr gibt man die gleichen Reagenzmengen, verdünnt mit Wasser und läßt aus einer Bürette so viel einer $\frac{1}{100}$ n-Rhodanammoniumlösung hinzufießen, bis Gleichheit der Farbentönung hergestellt ist. 1 ccm Verbrauch entspricht $0,000581 \text{ g CNS} = 0,000761 \text{ g NH}_4 \text{ CNS}$.

Nach F. Weiser²⁾ wird bei dem Verfahren der Tatsache keine Rechnung getragen, daß die Intensität der Rotfärbung sowohl von der Menge der vorhandenen freien Salzsäure als auch durch Ammoniaksalze beeinflusst wird. Da das Gaswasser seinen Rhodangehalt selbst nach mehrstündigem Kochen nicht ändert, modifiziert er die Methode wie folgt: 50 ccm des Gaswassers werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und auf 30 ccm eingedampft. Die von flüchtigem Ammoniak freie Probe wird in einen 100 ccm-Kolben gebracht und bis zur Marke aufgefüllt. 20 ccm der Lösung = 10 ccm Gaswasser werden mit 10 ccm der Pfeifferschen Eisenchloridlösung versetzt und in bekannter Weise geprüft, wobei sich die Entfernung des vorhandenen Schwefelwasserstoffs natürlich erübrigt.

Die maßanalytische Methode beruht auf der Fällungsmethode von Linder in der Modifikation von Mayer und Hempel durch Abscheidung des

¹⁾ Lunge-Berl, Chem.-techn. Unters.-Meth., 6. Aufl., 3, 360. — ²⁾ Chemikerzeitung 1912, S. 1285.

Rhodans als Kupferrhodanür in Gegenwart von schwefliger Säure durch Kupfervitriol:



50 ccm Ammoniakwasser werden zur Vertreibung der flüchtigen Bestandteile, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure ausgekocht, noch warm mit wenig Eisenchlorid versetzt und nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Berlinerblau unter dreimaligem Waschen mit natriumsulfathaltigem Wasser abfiltriert. Das Filtrat wird mit viel schwefliger Säure und wenig Kupfersulfatlösung versetzt und im verschlossenen Kolben 24 Stunden stehen gelassen. Dann bringt man den weißen Kupferrhodanürniederschlag aufs Filter, wäscht ihn drei- bis viermal mit natriumsulfathaltigem Wasser aus und spritzt ihn in ein Becherglas. Nach Zufügen von 5 ccm konzentrierter Salpetersäure dampft man auf dem Wasserbad ein und fügt die am Filter haften gebliebene Menge nach Auskochen desselben mit verdünnter Salpeter-

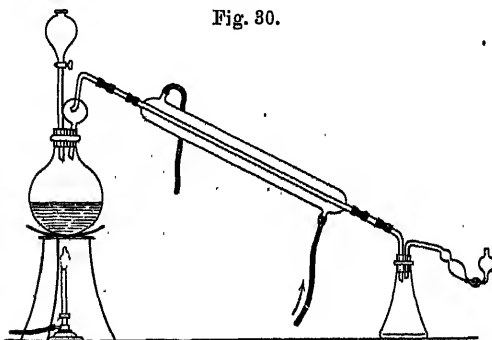


Fig. 30.

säure der Hauptmenge zu. Der Trockenrückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit einigen Tropfen Sodalösung und darauf mit Essigsäure im Überschuß versetzt. Dann werden 20 ccm $\frac{1}{2}$ n-Jodkaliumlösung zugefügt, die Lösung auf höchstens 100 ccm verdünnt und mit $\frac{1}{10}$ n-Thio-sulfatlösung titriert: 1 ccm entspricht 0,00581 g CNS.

Die Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure erfolgt nach einem vereinfachten Verfahren von Mayer und Hempel auf Grund der Methode von Linder, die sich ihrerseits wieder an eine von Walther Feld gegebene Arbeitsweise anlehnt, wie folgt: 250 bzw. 500 ccm Ammoniakwasser werden in einem zu bedeckenden Becherglas mit Schwefelsäure eben angesäuert und mit Eisenammoniakalaun bis zu dauernder Rotfärbung versetzt. Man erwärmt auf 60°, kühlt wieder ab und sammelt das ausgeschiedene Berlinerblau auf einem Faltenfilter, worauf es drei- bis viermal mit natriumsulfathaltigem Wasser ausgewaschen wird. Niederschlag samt Filter gibt man in den zur späteren Destillation bestimmten Rundkolben, fügt 5 ccm 8 n-Natronlauge, später 35 ccm 3 n-Magnesiumchloridlösung hinzu und treibt die Blausäure nach Zusatz von Schwefelsäure ab.

Zur Ausführung des Verfahrens eignet sich der von Witzeck¹⁾ angegebene, in Fig. 30 veranschaulichte Apparat. Der erwähnte Rundkolben mit dem Reaktionsinhalt wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen, dessen eine Bohrung für einen Tropftrichter bestimmt ist, während die zweite mit einem Kugelrohr zum Anschluß eines Liebig'schen Kühlers dient. Der vorgelegte Erlenmeyerkolben wird zur Absorption der Blausäure mit 10 bis 15 ccm 2 n-Natronlauge beschickt. Wegen der Giftig-

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 1904, S. 545.

keit der Blausäure müssen alle Verbindungen absolut dicht sein und es sollte nur neuer und starker Paragummischlauch verwendet werden.

Wenn der Apparat in Bereitschaft steht, läßt man aus dem Tropftrichter zu dem noch heißen Inhalt des Rundkolbens 30 ccm 4 n-Schwefelsäure fließen und destilliert 20 Minuten.

Die Titration des in den Vorlagen absorbierten Cyanwasserstoffs erfolgt nach Zusatz von 5 ccm $\frac{1}{4}$ n-Jodkalium mit $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung direkt im alkalischen Destillat bis zu beginnender Trübung. Die Jodlösung erleichtert die Erkennung des Endpunktes. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung entspricht 0,014 092 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O = 0,009\,555\,6$ g $Fe_7(CN)_{13}$ (Berlinerblau) oder 0,0052 g C_2N_2 .

Weiser¹⁾ gibt folgendes Verfahren als einwandfrei an. 100 bis 150 ccm des klaren Wassers werden in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Zerstörung der organischen Substanz vorsichtig geglüht. Der Glührückstand wird in konzentrierter Salzsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure aufgenommen und die Lösung nach Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure 1:1 abgeraucht. Der Rückstand wird mit der gleichen Menge Schwefelsäure 1:1 gelöst, mit Zink reduziert und mit $\frac{n}{100}$ -Permanganat titriert. 1 ccm $\frac{n}{100}$ -Permanganat = 0,002 84 g $(NH_4)_4Fe(CN)_6$.

Zur Bestimmung des Cyanwasserstoffs bzw. Cyanammoniums werden 250 ccm Ammoniakwasser mit so viel 20proz. Bleinitratlösung versetzt, daß aller Schwefelwasserstoff gebunden ist. Dann destilliert man die Flüssigkeit auf die übliche Weise und fängt das Destillat in einer Vorlage mit 25 ccm n-Natronlauge auf. Die Titration erfolgt nach Zusatz von 5 ccm n-Jodlösung als Indikator wie beschrieben.

Die Bestimmung des Gesamtcyans geschieht nach Weiser²⁾ wie folgt. 500 ccm Gaswasser werden zur Umwandlung des Cyanammoniums in Ferrocyan in einem Literkolben mit 50 ccm Kalilauge 1:1 und 50 ccm 1proz. Eisenvitriollösung geschüttelt und ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen bis zur Marke wird vom Niederschlag abfiltriert. 100 ccm des Filtrats werden mit Salzsäure stark angesäuert und mit 5 ccm 10proz. Eisenchloridlösung gefällt. Nach 12- bis 24stündigem Stehen wird das Berlinerblau abfiltriert, wenig ausgewaschen und mit Kalilauge zersetzt. Nach Aufkochen der Lösung wird vom Eisenhydroxyd abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird schwach geglüht, in Schwefelsäure 1:1 gelöst, die Lösung mit Zink reduziert und mit $\frac{n}{100}$ -Permanganat titriert. 1 ccm $\frac{n}{100}$ -Permanganat = 0,001 56 g CN.

Wurden bei der Bestimmung des Gesamtcyans für 1 Liter Gaswasser a ccm und bei der Bestimmung des Ferrocyan (s. die oben angegebene Methode Weisers) für 1 Liter Gaswasser b ccm $\frac{1}{100}$ n/ $\frac{n}{100}$ -Permanganatlösung verbraucht, so ergibt sich der Gehalt an Cyanammonium aus der Rechnung $0,002\,64 \cdot (a - b)$ g NH_4CN für 1 Liter Gaswasser.

3. Prüfung und Untersuchung der ausgebrauchten Gasreinigungsmassen³⁾.

Von den teils bekannten, teils unbekannten Verbindungsformen des Cyans in der Gasreinigungsmasse kommen für die Zwecke der Cyanindustrie nur

¹⁾ A. a. O. — ²⁾ A. a. O. — ³⁾ Vgl. O. Pfeiffer in Lunge Berl., Chem.-techn. Unters.-Meth., 6. Aufl., 3, 339 u. f.

diejenigen, die sich in Form von Ferrocyaniden, als Ferrocyankalium oder Berlinerblau gewinnen lassen, in Frage, in der Hauptsache also unlösliches Ferrocyanisen, $\text{Fe}_7(\text{CN})_{13}$, und kleine Mengen von Cyanammonium, deren Menge in der Analyse meist in Form von Berlinerblau neben dem Wassergehalt zum Ausdruck gebracht wird. Ist der Blaugehalt in lufttrockener Masse bestimmt und war der Feuchtigkeitsgehalt der Originalmasse $= F$, so enthält diese $\frac{100 - F}{100} \times u$ Prozent der gesuchten Cyanverbindung.

Zur Bestimmung des Ferrocycans kommen die Methoden von Knublauch¹⁾, Walther Feld²⁾ und Drehschmidt³⁾ in Frage.

Knublauch stellt für die einheitliche Untersuchung folgende Lösungen auf, über deren Herstellung auf das Original, sowie Lunge-Berl 3, 340 verwiesen werden muß. Kalilauge: 10prozentige; Eisenchlorid: 60 g FeCl_3 + 200 ccm konzentrierte Salzsäure auf 1 Liter; Ferrocyankaliumlösung: genau 4 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu 1 Liter; Kupfersulfatlösung: 12 bis 13 g im Liter.

Zum Auslaugen der lufttrockenen Probe werden 10 g derselben in einem 250 ccm-Kolben mit 50 ccm der Kalilauge versetzt und während zweistündiger Extraktionszeit häufig geschüttelt. Man füllt bis zur Marke mit Wasser auf und fügt weitere 5 ccm Wasser als Ersatz des Volums der festen Bestandteile hinzu, schüttelt gut um, läßt etwas absitzen und gießt die Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter, die ersten Anteile wiederholt, bis zu völliger Klärung des Filtrats. Zur Reinigung des Auszuges werden 100 ccm des dunkeln Filtrats in ein Becherglas mit 50 ccm der heißen Eisenchloridlösung gegeben und das dabei niederfallende Blau auf ein Faltenfilter gebracht und mit kochend heißem Wasser kurz ausgewaschen. Filter und Niederschlag werden in das Becherglas zurückbefördert und hier mit 20 ccm der 10proz. Kalilauge bis zum Brei zerrührt, der in einen 250 ccm-Kolben gespült und darin bis zur Marke verdünnt wird. Die nicht seltene Gegenwart von Schwefelwasserstoff im Auszug würde das Resultat der nachfolgenden Titration zu hoch erscheinen lassen; man entfernt ihn durch öfteres Schütteln der Lösung mit etwa 1 g kohlensaurem Blei während zwei Stunden.

Die Titration der filtrierten Lösung geschieht mit der auf Ferrocyankalium eingestellten Kupfersulfatlösung wie folgt: 50 ccm des Filtrats ($= 10 \times \frac{2}{5} \times \frac{4}{5} = 0,80$ g Masse) werden mit 5 ccm Schwefelsäure (1:5) angesäuert und aus einer in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten Bürette unter beständigem Umrühren mit einem Glasröhrchen mit Kupferlösung versetzt, bis keine Fällung von braunem Ferrocyan kupfer mehr wahrzunehmen ist. Dann streicht man die Flüssigkeit auf trockenes Tupfreaktionspapier, hergestellt mit einer bis auf Spuren verdünnten Eisenchloridlösung; solange das Papier sich an den ausgeflossenen Rändern der Probe noch blau färbt, wird mit dem Zusatz von Kupfersulfatlösung fortgefahren, doch ist eine scharfe Endreaktion nicht zu erwarten. Sie wird durch Filterproben festgestellt, wozu kleine Filterchen von etwa 2,5 cm Durchmesser dienen, die auf ein Probierröhrchen mit einem Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung sitzen und mit Hilfe des Glasröhrchens beschickt werden. Die Titration gilt als beendet, wenn die letzte Filterprobe mit der stark verdünnten Eisenchloridlösung nach einer Minute

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 1889, S. 450. — ²⁾ Ebend. 1903, S. 561. — ³⁾ Ebend. 1892, S. 221 u. 268.

keine Blaufärbung mehr zeigt. Es ist aus mehreren Titrationen das Mittel zu nehmen und das Ergebnis berechnet sich auf

$$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O = \frac{\text{ccm Verbrauch}}{\text{Kupfertiter}} \cdot 25 \text{ Proz.}$$

Zur weiteren Umrechnung dienen folgende Faktoren: Ferrocyankalium = 0,678 Berlinerblau, $Fe_7(CN)_{18}$ = 0,3695 Cyan. Freudenberg¹⁾ bemerkt, daß zu dieser Methode, die in der Praxis vielfach eingeführt ist, große Übung gehört, um den Endpunkt genau zu treffen.

Die Methode von Walther Feld haben wir in ihrer Anwendung auf die Untersuchung von Ammoniakwasser bereits auf S. 170 beschrieben. Die Bestimmung des gesamten, als Ferrocyan aus der Reinigungsmasse zu gewinnenden Cyans geschieht wie folgt. Je nach dem Cyangehalt der Masse werden 0,5 bis 2 g lufttrockener, feuchter oder Originalmasse mit 1 ccm n-Eisenvitriollösung und mit 5 ccm 8 n-Natronlauge in einer glasierten Porzellanschale mit glasiertem Pistill fünf Minuten lang zerrieben, dann mit etwa 10 ccm 3 n-Magnesiumchloridlösung vermischt und mit heißem Wasser in einen 700 ccm fassenden Rundkolben gespült. Man setzt weitere 20 ccm 3 n-Magnesiumchloridlösung und so viel Wasser hinzu, daß das Gesamtvolumen schließlich 150 bis 200 ccm beträgt. Man kocht fünf Minuten, fügt 100 ccm heiße $\frac{1}{10}$ n-Quecksilberchloridlösung hinzu und kocht weitere 5 bis 10 Minuten. Dann schließt man den Apparat und treibt die Blausäure in die Vorlage, wie dies auf S. 170 beschrieben worden ist.

Bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung entspricht je 1 ccm 0,014092 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ = 0,0095556 g $Fe_7(CN)_{18}$ (Berlinerblau) = 0,0052 g C_2N_2 . Beispiel: 2 g Reinigungsmasse, wie beschrieben, aufgeschlossen und destilliert, Destillat entschwefelt, auf 200 ccm aufgefüllt. 100 ccm Filtrat (= 1 g Masse) verbrauchen 11,68 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung, entsprechend 11,16 Proz. Berlinerblau.

Die Aufschließmethode von Drehschmidt wird wie folgt ausgeführt: 10 g der Masse werden in einem 500 ccm-Kolben mit etwa 150 ccm Wasser und 1 g Ammonsulfat versetzt, 15 g Quecksilberoxyd hinzugefügt und die Flüssigkeit während einer Viertelstunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man unter Umschütteln $\frac{1}{2}$ bis 1 ccm einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu und so viel Salmiakgeist, bis keine Fällung mehr erfolgt, um gelöste Rhodan- oder Chlorwasserstoffsäure auszuschcheiden. Man füllt bis zur Marke + 8 ccm Wasser für feste Substanz auf, schüttelt um und filtriert durch ein trockenes Filter. 200 ccm des Filtrats, entsprechend 4 g Masse, werden in einen 400 ccm-Kolben gebracht, mindestens 6 ccm Ammoniak von 0,91 spez. Gew. und 7 g Zinkstaub zur Ausscheidung des Quecksilbers aus dem entstandenen Quecksilbercyanid und Bildung von Ammoniumcyanid hinzugefügt und gut durchgeschüttelt. Zur Vermeidung von Blausäureverlust durch Verflüchtigung setzt man der Flüssigkeit noch 2 ccm 30proz. Kalilauge zu, füllt bis zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter.

100 ccm des Filtrats (= 1 g Substanz) werden mit 30 bis 35 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung in einen 400 ccm-Kolben gegeben, geschüttelt und mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, um das Cyan als Silbercyanid zu fällen. Nach dem durch

¹⁾ Lunge-Berl, 6. Aufl., 2, 13.

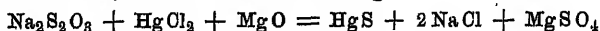
Schütteln beschleunigten Absitzen des Niederschlages wird zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter getrieben. 200 ccm des Filtrats werden zur Ermittlung des überschüssigen Silbers nach der Methode von Volhard mit $\frac{1}{10}$ n-Ammoniumrhodanatlösung zurücktitriert; der Verbrauch an dieser Lösung entspricht direkt dem überschüssigen Silber und ist vom Gesamtverbrauch an letzterem in Abzug zu bringen.

Die Methode ist umständlich und, wie O. Pfeiffer (a. a. O., S. 343) ausführt, nicht für alle Gasreinigungsmassen geeignet, da die Resultate der Analyse oft hinter dem wirklichen Gehalt der Massen an Cyan zurückbleiben.

Für die Bestimmung des Rhodans in Gasreinigungsmassen sollen einige Methoden hier erwähnt werden. Walther Felds¹⁾ Destillationsmethode beruht auf der Beobachtung, daß Rhodanverbindungen, mit Salzsäure über Aluminium destilliert, glatt in Ammoniak, Kohlenstoff und Schwefelwasserstoff zerfallen:



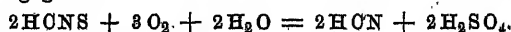
Der in die Vorlage übergehende Schwefelwasserstoff wird mit Jodlösung titriert. Da in der Gasreinigungsmasse sich Thiosulfate vorfinden, welche beim Kochen Schwefelwasserstoff abspalten, müssen diese durch Kochen der Probe mit Quecksilberchloridlösung, die man durch Magnesiumoxyd etwas alkalisch gemacht hat, im Sinne der Gleichung



zerstört werden. Zur Bestimmung werden 10 g der Probe mit 50 ccm Wasser und 30 ccm 3 n-Magnesiumchloridlösung gekocht, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Man fügt der Lösung 2 g Magnesia und 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Quecksilberchloridlösung hinzu, kocht $\frac{1}{4}$ Stunde zur Zerstörung des Thiosulfats, läßt abkühlen, verdünnt auf 200 ccm und filtriert. 100 ccm der Flüssigkeit (= 5 g Masse) werden mit Salzsäure über Aluminiumblech nach der in der Originalabhandlung näher beschriebenen Methode in $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung destilliert und mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung und Stärke titriert.

Nach der Gleichung $\text{H}_2\text{S} + 2 \text{J} = 2 \text{HJ} + \text{S}$ entspricht 1 ccm der $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 0,002904 g CNS oder = 0,003806 g NH_4CNS .

O. Pfeiffer²⁾ hat ein einfacheres Verfahren, das auf der zuerst von Alt angewendeten Oxydation des Rhodans durch Salpetersäure zu Cyanwasserstoffsäure beruht, angegeben:



Demnach werden 50 g der Masse mit 500 ccm Wasser übergossen und unter öfterem Rühren nach eintägigem Stehen filtriert. 100 ccm der Lösung werden zur Entfernung des Ferrocyan mit etwas Eisenchlorid und Salzsäure versetzt, auf 200 ccm gebracht und filtriert. 100 ccm dieser Lösung (= 5 g Masse) bringt man in den auf S. 170 beschriebenen und abgebildeten Witzeckschen Destillierapparat mit 200 ccm Wasser und einem mit Platingaze umwickelten Glasstäbchen zur Verhütung des Stoßens beim Kochen. Die Vorlagen beschickt man mit 15 bis 20 ccm 2 n-Kalilauge. Dann läßt man aus dem Tropftrichter 40 ccm konzentrierte Salpetersäure zum Kolbeninhalt fließen und destilliert etwa 20 Minuten. Die in den Vorlagen aufgefangene Cyanwasserstoffsäure titriert man in bekannter Weise mit $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung. 1 ccm der letzteren entspricht 0,00581 g CNS = 0,00761 g NH_4CNS .

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 1903, S. 604. — ²⁾ Lunge-Berl, 6. Aufl., 3, 346.

Die schon von Alt ausgeführte Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum als Baryumsulfat kann Pfeiffer, weil ungenau, nicht empfehlen.

Zur Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung des Rhodans in Gasreinigungsmassen nach der Methode von Pfeiffer nimmt man 10 ccm des wie vorstehend hergestellten wässerigen Auszuges und verfährt damit in gleicher Weise, wie dies schon bei der Untersuchung des Ammoniakwassers auf Rhodanwasserstoff angegeben worden ist. Die Methode leistet nach Pfeiffer bei kleinerem Rhodangehalt der Massen, wie ihn normale Massen eigentlich aufweisen sollten, recht gute Dienste.

4. Untersuchung von Cyanschlam und Cyanwaschflüssigkeiten.

Wie bereits an anderer Stelle ausgeführt worden ist, erhält man bei dem sogenannten nassen Verfahren der Cyanwäsche Schlämme und Waschflüssigkeiten, die in ihrer Zusammensetzung wesentlich von den besprochenen Produkten abweichen und daher besondere Methoden zu ihrer Untersuchung erfordern.

Das Buebsche Verfahren liefert einen Cyanschlam, der das Cyan sowohl in löslicher, wie auch in unlöslicher Form als Eisencyanammoniumverbindungen neben flüchtigem Ammoniak und Ammoniaksalzen als Ammoniakwasser enthält. Zu seiner Untersuchung hat Hand¹⁾ ein Verfahren angegeben, das aber wohl mehr für Gasfabriken in Betracht kommt. Es empfiehlt sich dabei, nicht von Gewichtsmengen, sondern von Raummengen auszugehen und das Resultat in g/Liter (Gramm im Liter) anzugeben. Soll das Resultat in Gewichtsprozenten angegeben werden, so ist die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Schlammes erforderlich, wozu sich nach Pfeiffer²⁾ am besten ein tariierter Apparat eignet, bestehend aus einer passenden Flasche, durch deren durchbohrten Stopfen eine 50 ccm-Pipette gesteckt ist. Letztere wird unter fortwährendem Schütteln mit der Schlamprobe bis zur Marke durch Einsaugen gefüllt, auf die Flasche zurückgebracht und das Ganze gewogen. Das spezifische Gewicht ergibt sich aus der Gewichtszunahme nach Division durch 50.

Die Bestimmung des Gesamtcyans erfolgt durch Kochen einer wie oben abgemessenen Probe von 50 ccm des Schlammes mit 100 ccm Kalilauge von 30° Bé und 200 ccm Wasser bis zur Entfernung des Ammoniaks, wobei gleichzeitig das unlösliche Ferrocyanammonium aufgeschlossen wird. Man füllt im Meßkolben bei 15° auf 1010 ccm (10 ccm für Trockensubstanz) auf, schüttelt und filtriert. 25 ccm der Lösung (= 1,25 ccm der Probe) werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und nach Ansäuern mit 10 ccm Schwefelsäure von 10 Proz. mit einer eingestellten Zinksulfatlösung in ähnlicher Weise wie bei Knublauchs Verfahren titriert. Die Endreaktion wird durch Tüpfelprobe derart festgestellt, daß am Schluß der Rand vom Tropfen der zu titrierenden Flüssigkeit in Berührung mit dem Tropfenrande einer 1proz. Eisenchloridlösung keine blaue Zone mehr geben darf.

Die Herstellung der Titrierflüssigkeit geschieht durch Lösen von 10,2 g Zinksulfat und 10 ccm Schwefelsäure auf ein Liter unter Einstellung auf eine Lösung von genau 10 g reinem Ferrocyankalium auf ein Liter, von der

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 1906, S. 244. — ²⁾ Lunge-Berl 3, 346.

je 25 ccm = 0,1694 g $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$ austitriert werden. Die Genauigkeitsgrenze ist nach Hand 0,2 Proz. $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$.

Beispiel für die Ausrechnung: 50 ccm Cyanschlamme mit Kalilauge ausgekocht, auf 1010 ccm gebracht, wovon 25 ccm = 1,25 ccm Schlamm titriert. Verbrauch 17,3 ccm Zinksulfatlösung zu 0,006832 g $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$. Mithin enthält der Schlamm $17,3 \cdot \frac{1000}{1,25} \cdot 0,006832 = 94,6 \text{ g } \text{Fe}_7(\text{CN})_{18} \text{ im Liter. In}$

Gewichtsprozenten: Das spezifische Gewicht des Schlammes wurde nach oben beschriebener Methode zu 1,107 ermittelt; dann sind im Liter $94,6 : 1,107 = 85,5 \text{ g} = 8,55 \text{ Proz. } \text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$.

Zur Bestimmung des wasserlöslichen Ferrocyanas werden 50 ccm Schlamm mit 260 ccm Wasser verdünnt (10 ccm für Trockensubstanz) und 10 ccm des Filtrats (= 2 ccm Schlamm), wie oben angegeben, mit Zinksulfat austitriert.

Das Gesamtammoniak wird gefunden durch Destillation von 5 ccm Schlamm mit 150 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Natronlauge in 25 ccm $\frac{1}{4}$ n-Salzsäure und Titration in üblicher Weise. Wasserlösliches Ammoniak wird in 25 ccm des zur Bestimmung des löslichen Ferrocyanas hergestellten Filtrats (= 5 ccm Schlamm) durch Destillieren und Titrieren wie vorher ermittelt. Zur Bestimmung des flüchtigen Ammoniaks werden 25 ccm des gleichen Filtrats (= 5 ccm Schlamm) mit $\frac{1}{4}$ n-Salzsäure und Methylorange als Indikator, wie dies für die Untersuchung des Ammoniakwassers gebräuchlich ist, direkt austitriert.

Häufiger wird es vorkommen, daß man den Gehalt von Cyanschlammpreßgut zu ermitteln hat, der an sich schon Handelsprodukt ist. Hierzu bedient man sich nach Freudenberg¹⁾, bei der „Chemischen Fabrik Residua“, die die Verarbeitung des Buebschen Cyanschlammes ausführt, der folgenden modifizierten Zulkowskyschen Methode.

90 g des Cyanschlammpreßgutes werden mit 100 ccm Kalilauge von 80° Bé unter Zusatz von etwa 200 ccm Wasser bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht und auf 1010 ccm (10 ccm Korr.) aufgefüllt. Nach tüchtigem Schütteln wird die Flüssigkeit auf ein trockenes Faltenfilter gegeben und vom Filtrat gelangen 25 ccm zur Titration unter Zusatz von 50 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (100 Schwefelsäure 1,84 zu 1 Liter Wasser). Die Titrierflüssigkeit besteht aus einer Zinksulfatlösung, die wie folgt hergestellt wird: 10,2 g reines $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 10 ccm Schwefelsäure 60° Bé, die die Lösung haltbarer macht, zu 1 Liter gelöst. Die Lösung wird auf eine frisch bereitete Ferrocyanalkiumlösung eingestellt, die 10 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ im Liter enthält, so zwar, daß 25 ccm der Blutlaugensalzlösung unter Zusatz von 50 ccm destillierten Wassers und 10 ccm Schwefelsäure (s. oben) austitriert werden. Die Endreaktion wird durch Tüpfelprobe bestimmt, wobei es zweckmäßig ist, sich des Tupfpapiers Nr. 601 von Schleicher und Schüll neben einer 1proz. Eisenoxydsalzlösung zu bedienen.

Bei Anwendung pottasche- oder kalkhaltiger Eisenaufschwemmungen zum Waschen des Gases, wie z. B. bei dem Verfahren von Foulis u. a., erhält man anders geartete Cyanlaugen, als beim Verfahren von Bueb, weil hier die Stelle des Ammoniaks im Waschprodukt durch Kali eingenommen wird und

¹⁾ Lunge-Berl 2, 18.

somit in der Hauptsache lösliche Produkte entstehen. Zu ihrer Untersuchung trennt man die Laugen durch Filtration vom Schlamm und bestimmt ihren Blaugehalt durch direkte Titration mit Zinksulfat nach dem Ansäuern. Der Schlamm, der, wie bei Foulis, unlösliche Ferrocyanverbindungen enthalten kann, kann auf gleiche Weise wie der Buebsche Cyanschlamme untersucht werden.

III. Prüfung und Untersuchung der Endprodukte.

1. Cyankalium und Cyannatrium¹⁾.

Das Cyankalium des Handels, wie es aus dem Schmelzfluß in der Fabrikation gewonnen wird, ist eine rein weiße, grob- bis feinkristallinische Masse von verschiedener Form. Für den Großverbrauch kommt es in unregelmäßigen Stücken, wie sie durch Zerbrechen der gegossenen Kuchen erhalten werden, in mit Zink ausgekleideten und verlöteten Kisten in den Handel, für andere, besonders photographische u. dgl. Zwecke in Form von Stangen, ähnlich wie Ätzkali und Ätznatron, in Gläser verpackt. Der Reinheitsgehalt des Handelscyankaliums ist ein sehr verschiedener; das gewöhnliche, auf synthetischem Wege hergestellte Produkt enthält selten weniger als 97 bis 98 Proz. Cyankalium, dagegen weist das aus Blutlaugensalz unter Verwendung von metallischem Natrium hergestellte Präparat meist einen höheren Cyangehalt auf, als er 100proz. Cyankalium entsprechen würde, weil 49 Tle. Cyannatrium mit 65,1 Tln. Cyankalium gleichwertig sind. Der Gehalt der Handelsware wird meist in Prozenten Cyankalium angegeben; für das 98- bis 100proz. Produkt würde sich daher nach Freudenberg (a. a. O., S. 4) die Angabe des Cyangehaltes mehr empfehlen.

Der Gehalt des in Stangenform in den Handel kommenden Cyankaliums sinkt je nach dem Verwendungszweck und der Herstellungsart bis herab zu 80 Proz. Außer Cyannatrium enthält das Handelscyankalium häufig größere oder geringere Mengen von kohlen-saurem Kali, Chlorkalium, Ätzkali, cyansaurem Kali, Alkalicyanamid, Schwefelkalium und Feuchtigkeit.

Bei der Probenahme und Untersuchung ist damit zu rechnen, daß das Cyankalium möglichst der zersetzenden Einwirkung der Luft entzogen wird. Die Probenahme hat bei Stückware durch Zerschlagen mit dem Hammer in der Weise zu erfolgen, daß von verschiedenen Stellen etwa 100 g in haselnußgroßen Stücken gewonnen werden, die rasch und ohne weitere Zerkleinerung auf einer genauen technischen Wage gewogen und sofort in etwa 2 Liter Wasser gelöst werden.

Die Bestimmung des Cyangehaltes kann nach der Methode von Liebig durch Titration von 0,5 g gelöster Substanz mit $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung erfolgen, doch stört hier der Gehalt an Schwefelalkali durch Braunfärbung die Erkennung des Endpunktes der Titration; durch Zusatz von frisch gefälltem Bleicarbonat oder Bleisulfat kann die Lösung vor der Titration entschwefelt werden. Freies Ammoniak verzögert den Endpunkt der Reaktion und kann durch Zusatz von etwas kohlen-saurem Wasser beseitigt werden. Ein Zusatz von Ätznatron ist aus dem gleichen Grunde, weil die Resultate zu hoch ausfallen können, zu vermeiden. Dagegen erleichtert der Zusatz weniger Tropfen

¹⁾ Vgl. Freudenberg, Lunge-Berl 2, 4 u. f.

ammoniakalischer Jodlösung die Erkennung des Endpunktes der Reaktion, besonders bei Gegenwart von viel Natronsalz.

Nach Fordos und Gélis werden nur 0,05 g Cyankalium in einer Lösung von etwa 400 ccm verwendet und diese mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung bis zu dauernder gelblicher Färbung titriert. Stärkelösung ist unzulässig und freies Ammoniak muß auch hier durch Zusatz von kohlensaurem Wasser abgestumpft werden, während Ätzalkalien sich durch Zusatz von Bicarbonat beseitigen lassen und andere Ammoniaksalze nicht stören. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung entspricht 0,003256 g KCN. Die Methode liefert in dieser Verdünnung genaue Resultate und besitzt den Vorteil, daß auch zinkhaltige Cyanidlauge nach Zusatz von Bicarbonat direkt titriert werden können.

Mc Dowall¹⁾ titriert das Cyankalium mit Kupfersulfatlösung, die durch Lösen von 25 g reinen, kristallisierten Kupfervitriols in Wasser, Zufügen von Ammoniak bis zur Lösung des blauen Niederschlages und Verdünnen auf 1 Liter hergestellt wird. 0,5 g Cyankalium werden in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 5 ccm Ammoniak mit dieser Lösung bis zu dauernder Blaufärbung titriert.

Für die Bestimmung der Verunreinigungen des Cyankaliums werden folgende Methoden angegeben:

Man ermittelt den Feuchtigkeitsgehalt durch Erhitzen einer gepulverten Probe von etwa 1 g im Wägegläschen im Wasserstoffstrome bei etwa 150°. Wegen der Zersetzlichkeit des Cyankaliums durch Einwirkung der Feuchtigkeit schon während des Pulverisierens des Materials ist diese Probe nicht ganz einwandfrei.

Zur Bestimmung von Kali und Natron werden 0,5 g der gelösten Substanz in einer Porzellanschale in gut ventiliertem Abzuge mit etwa 5 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew. zur Trockene verdampft und in dem erhaltenen Chlorid in üblicher Weise Kali und Natron ermittelt.

Der Gehalt an kohlensauren Alkalien wird in 10 ccm (= 0,5 g Substanz) der vorher erwärmten Lösung bestimmt, die man in einem geschlossenen Kolben nach Verdünnung mit Wasser mit einer Lösung von salpetersäurem Baryum oder Calcium versetzt. Nach dem Absitzen des kohlensauren Baryts wäscht man unter möglichster Vermeidung des Luftzutrittes gut aus und berechnet aus der Menge des kohlensauren Baryts den Gehalt an Kohlensäure.

Zur Ermittlung des Gehaltes an Alkalihydrat versetzt man nach Clennel²⁾ die Lösung mit Silbernitrat bis zu bleibender Trübung, um die Blausäure zu binden und titriert die Lösung darauf mit $\frac{1}{10}$ n-Säure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Nach Freudenberg ist die beste Methode die von A. Schlaud im Laboratorium der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt ausgearbeitete, die mit einer neutralen Suspension von Berlinerblau von bestimmtem Gehalt ausgeführt wird und auf der Bildung von Blutlaugensalz durch Wirkung des Alkalihydrats beruht. Die Titerflüssigkeit wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz unter Umrühren so viel Eisenchlorid fügt, daß noch überschüssiges Blutlaugensalz vorhanden ist und den Niederschlag durch Dekantieren so lange auswäscht, bis er sich nicht mehr gut absetzt. Der Titer der Suspension wird mit Normalnatronlauge bestimmt und durch Zusatz von Wasser so eingestellt.

¹⁾ Chem. News 89, 229. — ²⁾ Eng. and Min. Journ. 75, 968 (1908).

daß 10 ccm n-Natronlauge annähernd 10 ccm der Suspension entsprechen. Die haltbare Blaususpension wird vor jedesmaligem Gebrauch gut umgeschüttelt.

Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man die Lösung des Cyankaliums so lange mit einer etwa 30proz. wässerigen Lösung von Silbernitrat, bis eine bleibende Trübung zu bemerken ist und fügt darauf Baryumnitratlösung zu, wodurch Baryumcarbonat gefällt wird. Ohne abzufiltrieren läßt man nun durch eine Bürette die Berlinerblaususpension unter kräftigem Umschütteln in die auf 30 bis 40° erwärmte Lösung langsam einfließen, bis das Berlinerblau nicht mehr in gelbes Blutlaugensalz und Eisenoxyd verwandelt wird, was sich daraus ergibt, daß die über dem Niederschlag stehende, klare Flüssigkeit einen blauen Stich bekommt. Der Endpunkt der Reaktion ist mit großer Schärfe wahrzunehmen; bei Gegenwart von Alkalicyanat ist darauf zu achten, daß die Lösung nicht über 50° warm wird, da bei höherer Temperatur das Cyanat unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von kohlen-saurem Kali zerfällt, die natürlich gleichfalls zersetzend auf die Blaususpension einwirken.

Über die Bestimmung des Cyanats in Gemischen mit Cyaniden ist bereits an einer anderen Stelle das Erforderliche gesagt. Vgl. unter Salze der Cyansäure im analytischen Teil, S. 165.

Einen Gehalt an Alkalichloriden bestimmt man durch Eindampfen der Lösung des Cyanids mit Essigsäure oder Weinsäure auf dem Wasserbade und Bestimmung des Chlors auf bekannte Weise im Verdampfungsrückstande. Auch ohne Zersetzung durch Säure kann das Chlor zusammen mit Cyan aus der wässerigen Lösung gefällt und dem Niederschlage das Cyansilber durch Digerieren mit einer Lösung von essigsurem Quecksilberoxyd entzogen werden, wobei das Cyansilber in Lösung geht, während das Chlorsilber zurückbleibt.

Zur Bestimmung des Ferrocyans, das in manchen Cyaniden, wenn sie aus Schmelzen durch ein Auslaugungsverfahren gewonnen worden sind, vorkommen kann, werden 50 ccm der Lösung im Abzug mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand in eine Platinschale gespült, eingedampft und geschmolzen. Nach dem Erkalten der Schmelze löst man in Wasser, setzt einige Zinkblechstreifen zur Reduktion des Eisens hinzu und titriert das Eisen mit Permanganat. Dabei ist ein blinder Versuch mit der gleichen Menge Zink und Schwefelsäure unerlässlich.

Dinatriumcyanamid findet sich zuweilen in Cyaniden synthetischer Herkunft. Zum Nachweis versetzt man die stark verdünnte Lösung mit einem Überschuß von stark ammoniakalischer 6proz. Silbernitratlösung. Sind auch nur Spuren von Cyanamid zugegen, so tritt ein gelber Niederschlag von Cyanamidsilber auf. Bei cyanamidfreiem Produkt entsteht in größerer Verdünnung kein Niederschlag, in stärkerer Konzentration fällt ein rein weißer, glänzender, kristallinischer Niederschlag vom Cyansilberammoniak aus.

Zur quantitativen Bestimmung des Cyanamids muß die Lösung des Cyanids vorher von kohlen-sauren und ätzenden Alkalien auf die früher erwähnte Weise befreit werden. Sie wird mit der erwähnten 6proz. Silberlösung gefällt, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt und geschüttelt. Das gesamte Silber geht in Lösung und kann nach dem Filtrieren und Auswaschen im Filtrat durch Titration mit Rhodankalium als Indikator bestimmt werden. Es entspricht dem Cyanamidgehalt des untersuchten Produktes.

Schwefel findet sich in geringen Mengen im Cyankalium des Handels und kann gewichtsanalytisch wie folgt bestimmt werden. Etwa 20 g Cyankalium werden in 100 ccm Wasser gelöst, einige Gramm frisch gefälltes Bleicarbonat zugesetzt und kurze Zeit geschüttelt. Man filtriert den Niederschlag von kohlensaurem und Schwefelblei ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn in einer Schale. Unter Bedeckung der Schale mit einem Uhrglase wird der Niederschlag auf dem Wasserbade mit 10 ccm rotrauchender Salpetersäure oxydiert und zur Trockne verdampft. Das rückständige Bleisulfat und Bleinitrat wird mit 10proz. Sodalösung bis zur Umsetzung des Bleisulfats in Bleicarbonat gekocht, filtriert und im Filtrat die Schwefelsäure nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Baryumnitrat ausgefällt.

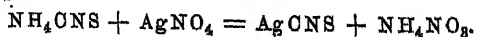
Ewan¹⁾ verfährt titrimetrisch wie folgt. Man löst 10 g Cyankalium möglichst schnell in 15 ccm Wasser und läßt titrierte Bleinitratlösung aus einer Bürette zulaufen, zuerst rasch, so lange, als sich ein merkliches Wachsen des Niederschlages bemerkbar macht, dann langsamer und prüft von Zeit zu Zeit den Endpunkt der Fällung durch Zusammenbringen je eines Tropfens der Cyanidlösung und der Bleilösung auf Filtrierpapier, wobei man eine Färbung an der Berührungsstelle beobachten kann. Infolge teilweiser Oxydation des Schwefels durch den Luft- bzw. Sauerstoffgehalt des zum Lösen verwendeten Wassers fallen erfahrungsgemäß die Resultate dieser Methode um 25 Proz. zu niedrig aus. Zur Korrektur muß man die Anzahl Kubikzentimeter verbrauchter Bleinitratlösung mit 1,25 multiplizieren. Die Methode ist sehr schnell ausführbar und gibt unter der Voraussetzung von nicht mehr als 0,1 Proz. Schwefel im Cyanid genügend genaue Resultate.

Das Cyannatrium des Handels gleicht in seinem Äußeren vollkommen dem Cyankalium; auch die Probenahme und die Untersuchung dieses Produktes erfolgt genau in der für das Cyankalium beschriebenen Weise.

2. Rhodansalze.

Als Handelsprodukte kommen das Rhodan ammonium und das Rhodan kalium in Frage, deren Eigenschaften an anderer Stelle beschrieben worden sind.

Die Bestimmung des Rhodans in reinen, chlorfreien Salzen geschieht am besten nach Volhards Methode durch Titration einer mit Salpetersäure angesäuerten 0,1proz. Lösung mit chlorfreiem Eisenaalaun bis zur Entfärbung der roten Lösung:



Rupp und Schiedt²⁾ titrieren mit Jodlösung; auch Walther Feld³⁾ oxydiert mit Jod nach vorheriger Reduktion durch naszierenden Wasserstoff. Die gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure sind an anderer Stelle angegeben.

Bei der Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation können zur Zersetzung Ätzalkalien nicht verwendet werden, weil diese auch die Rhodanwasserstoffsäure unter Entwicklung von Ammoniak teilweise zersetzen. Zur Entbindung des Ammoniaks muß in diesem Falle gebrannte Magnesia verwendet werden, welche diese Wirkung nicht zeigt.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 10 (1909). — ²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2191 (1902). — ³⁾ Journ. f. Gasbel. 46, 604.

3. Cyanamidsalze.

Hier kommt technisch nur der nach den Patenten von Frank und Caro erzeugte Kalkstickstoff in Frage.

Stutzer und Soll¹⁾ beschreiben eine Methode zur Bestimmung des im Kalkstickstoff in Form von Cyanamid und Dicyandiamid enthaltenen Stickstoffs. Man bringt 10 g des Kalkstickstoffs mit 400 bis 450 ccm Wasser in eine 0,5-Literflasche und schüttelt $2\frac{1}{2}$ Stunden mit der Maschine durch, worauf man bis zur Marke auffüllt. Man bringt nun eine 0,2 g der Probe entsprechende Menge der Lösung in eine 200 ccm-Flasche, säuert schwach mit Salpetersäure an und macht durch 5 ccm $2\frac{1}{2}$ proz. Ammoniaklösung neutral, fügt 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung, dann Wasser bis zur Marke hinzu, filtriert und bestimmt das Silber im Filtrat. Bei Gegenwart von Chloriden muß man die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung darauf titrieren. Am besten verfährt man wie folgt. Man löst 100 g Silberacetat in 400 ccm 10proz. Salmiakgeist und verdünnt auf 1 Liter. 10 ccm hiervon setzt man zu 25 ccm der wie oben hergestellten Kalkstickstofflösung, bringt den Niederschlag auf ein Filter und läßt abtropfen. Vor dem Auswaschen entfernt man das das Filtrat enthaltende Becherglas. Nun wäscht man den Niederschlag aus und ermittelt das Cyanamid durch eine Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl. Zu 25 ccm des Filtrats (= 0,357 g der ursprünglichen Substanz) setzt man 10 ccm 10proz. Ätzkalilauge; der Stickstoffgehalt des Niederschlages gibt das Dicyandiamid. Um dieses direkt zu bestimmen, schüttelt man 10 g der Probe mit 250 ccm 94proz. Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde lang, verdampft 100 ccm des Filtrats auf dem Wasserbade und nimmt den Rückstand mit warmem Wasser auf, setzt 10 ccm der Silberacetatlösung zu, filtriert und wäscht den Niederschlag. Zum Filtrat setzt man 10 ccm 10proz. Kalilösung, wodurch Silber-Dicyandiamid ausfällt, das man abfiltriert und worin man den Stickstoff bestimmt. In sechs Proben fand sich 0,07 bis 0,14 Proz. Stickstoff in Form von Dicyandiamid.

Über die Erkennung und Bestimmung des Cyanamids in Kalkstickstoff und anderen Düngemitteln äußert sich Vualflart²⁾ dahin, daß derartige Mischungen häufig einen Knoblauchgeruch zeigen und durch die gelbe Reaktion des wässrigen Auszuges mit Silbernitrat und die Löslichkeit dieses Niederschlages in Salpetersäure identifiziert werden können.

Zur quantitativen Bestimmung stellt man in einer verkorkten Flasche die übliche Lösung her, fällt 100 ccm = 0,4 g Cyanamid mit 20 ccm einer 5proz. Silbernitratlösung und Ammoniak im Überschuß, wäscht gut aus, löst den Niederschlag in verdünnter Salpetersäure und titriert mit Rhodan-ammonium unter Verwendung von Eisenchlorid als Indikator. Will man den Stickstoff des Dicyandiamids mit bestimmen, so ersetzt man in obiger Vorschrift das Ammoniak durch 20 ccm einer 10proz. Ätzkalilösung, wäscht und trocknet den Niederschlag und ermittelt den Stickstoffgehalt desselben nach Kjeldahl.

Zu einer genauen Bestimmung des Cyanamids im Kalkstickstoff eignet sich auch die unter Cyankalium angegebene Methode zur Bestimmung eines etwaigen Gehaltes an Cyanamid in diesem Salze unter sinngemäßer Modifikation des Verfahrens.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 1873. — ²⁾ Ann. Falsif. 4, 321 (1911).

Für die Bestimmung des Carbidgehaltes im Kalkstickstoff, die in manchen Fällen verlangt wird, hat sich nach A. Kirchhoff¹⁾ folgendes Verfahren als am brauchbarsten erwiesen. In eine trockene, doppelt tubulierte Flasche wird durch die eine Öffnung ein Tropftrichter eingeführt, der mit 300 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur mit Acetylen gesättigten Kochsalzlösung beschickt ist. Der zweite Tubus wird mit einem Eudiometer oder anderem Volumenometer verbunden, dessen Sperrflüssigkeit gleichfalls aus mit Acetylen gesättigter Kochsalzlösung besteht und das eine Ablesung auf $\frac{1}{10}$ ccm gestattet.

Die Sperrflüssigkeit im Eudiometer wird auf 0 eingestellt, worauf man langsam aus dem Tropftrichter acetylenengesättigte Kochsalzlösung in das Zersetzungsgefäß einfließen läßt, während sich letzteres zur Vermeidung von Veränderung in einem Gefäß mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur befindet. Eine Viertelstunde nach Abfluß des Zersetzungswassers liest man die angesammelte Gasmenge ab, subtrahiert davon 300 ccm entsprechend dem Volum des zugeflossenen Zersetzungswassers, reduziert das erhaltene Gasvolum auf 0° und 760 mm Druck und berechnet daraus die entsprechende Menge Carbid. Zur Ausführung des Versuches werden 100 g der zu untersuchenden Probe genommen.

4. Gelbes und rotes Blutlaugensalz.

Zur Bestimmung des Ferrocyangehaltes in käuflichem, gelbem Blutlaugensalz bedient man sich in der Regel der weiter oben beschriebenen Methode von De Haen in einer Modifikation von Bollenbach²⁾. Die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und so lange mit der eingestellten Permanganatlösung versetzt, bis die Flüssigkeit stark rot gefärbt erscheint. Dann fügt man einige Tropfen Ferrisulfatlösung hinzu und titriert den geringen Überschuß an Permanganatlösung durch $\frac{1}{20}$ n-Ferrocyankaliumlösung zurück. Beim Eintropfen dieser Lösung entsteht sofort eine grünlich-blaue Wolke von Berlinerblau, die beim Umschütteln verschwindet, solange noch überschüssiges Permanganat vorhanden ist. Ist letzteres verbraucht, so ergibt der nächste Tropfen Ferrocyankaliumlösung dauernd grünblaue Färbung, die durch einen Tropfen Permanganat wieder zum Verschwinden gebracht wird. Der Umschlag ist sehr scharf zu erkennen. Durch Multiplikation des Eisentiters der Permanganatlösung mit 7,5624 erhält man den Titer für gelbes, kristallisiertes Blutlaugensalz.

Nach H. G. Colman³⁾ enthält das gelbe Blutlaugensalz manchmal einige Procente (2 bis 5) Carbonylferrocyankalium, die bei den üblichen Untersuchungsmethoden als Ferrocyanid mitbestimmt werden. Er hat eine auf die Löslichkeit dieser Verbindung in Alkohol begründete Methode zur Trennung ausgearbeitet, wonach die neutrale oder alkalische, aber keineswegs saure Lösung des Ferrocyanids mit dem vier- bis fünffachen Volum Methylalkohols gefällt wird. In Lösung bleiben das Carbonylferrocyanid, Rhodanide, Sulfide und überschüssiges Natronhydrat. Man filtriert und wäscht mit Methylalkohol nach mehrstündigem Stehen, trocknet den Niederschlag von reinem Ferrocyanid und führt damit die Analyse in bekannter Weise aus.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1912, S. 1058. — ²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 47, 687 (1908). — ³⁾ The Analyst durch Journ. of Gaslighting usw. 1908, S. 171.

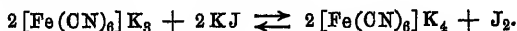
Die Verunreinigungen des gelben Blutlaugensalzes sind in der Regel Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat und Chlorkalium, die aus der Fabrikation herrühren. Sulfat läßt sich in der schwach angesäuerten Lösung durch Zusatz von Chlorbaryum erkennen; Carbonat verursacht ein Aufbrausen der Lösung beim Zusatz von Säure; Chlorkalium wird durch Kochen der wässerigen Lösung mit chlorfreiem Quecksilberoxyd, Filtrieren der Lösung und Fällen mit Silberlösung als unlöslicher Rückstand beim Behandeln mit Salpetersäure erkannt. Ihre quantitative Bestimmung geschieht nach bekannten Methoden.

Erwähnt muß werden, daß neben dem Ferrocyankalium auch nicht unbeträchtliche Mengen von Ferrocyanatrium, $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 10\text{H}_2\text{O}$, in gelben, monoklinen Säulen im Handel erscheinen. Das Salz wird z. B. direkt erhalten beim Umsetzen des Buebschen Cyanschlammes mit Soda- statt Pottaschelösung. Ferner existieren drei Doppelsalze mit wechselndem Verhältnis zwischen Ferrocyankalium und Ferrocyanatrium. Die Untersuchung dieser Salze erfolgt genau in der gleichen Weise, wie sie für das Ferrocyankalium beschrieben worden ist.

Die Prüfung und Untersuchung der Ferricyanide geschieht in gleicher Weise wie die der Ferrocyanide. Das Ferricyankalium, das einzige Salz der Ferricyanwasserstoffsäure, das im Handel erscheint, wird in alkalischer Lösung zu Ferrocyankalium reduziert und letzteres, wie angegeben, mit Kaliumpermanganat titriert.

Man löst in einem 500 ccm-Kolben 4,0 g des Salzes in 200 ccm Wasser, macht mit Kalilauge stark alkalisch, erhitzt zum Sieden und versetzt mit einer konzentrierten Lösung von Eisenvitriol. Der Übergang des gelbbraunen Niederschlages von Ferrihydroxyd in das schwarze Ferriferrooxyd zeigt das Ende der Reduktion an. Nach dem Erkalten füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert 100 ccm der Lösung (= 1,0 g Ferricyanid), nach dem Verdünnen auf 200 ccm und Ansäuern mit Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung in bekannter Weise.

Auf jodometrischem Wege erfolgt die Untersuchung der Ferricyanide nach der Methode von Lensen und Mohr, die auf der Reduktion mit Jodkalium unter Abscheidung von Jod beruht:



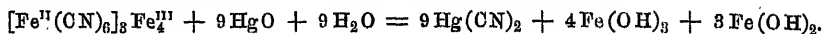
Die Ausführung geschieht nach E. Müller und O. Diefenthaler¹⁾ zweckmäßig und mit exaktem Resultat wie folgt: Man bringt 0,7 g des Ferricyanids in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel, löst in etwa 50 ccm Wasser, fügt 3 g Jodkalium und 1,5 g eisenfreies Zinksulfat hinzu und titriert sofort nach gutem Umschütteln mit $\frac{1}{20}$ n-Natriumthiosulfatlösung. Die Lösungen, ob sauer oder alkalisch, müssen vor der Titration durch Zutropfen von Natronlauge oder Schwefelsäure sorgfältig neutralisiert werden.

5. Berlinerblau und andere komplexe Cyanide.

Die Untersuchung des Berlinerblaus auf seinen Reingehalt kann nach der auf S. 176 angeführten, von der Chemischen Fabrik Residua modifizierten Zulkowskyschen Methode erfolgen. Zweckmäßig geschieht die Bestimmung nach Rose und Finkener als Cyansilber, die auf der beim Er-

¹⁾ Ann. Chem. Phys. 105, 60.

wärmen mit rotem Quecksilberoxyd eintretenden Bildung von löslichem Quecksilbercyanid und unlöslichem Ferrihydroxyd beruht:



Man versetzt die abgewogene Probe mit überschüssigem, gelbem Quecksilberoxyd und Wasser, kocht, bis die blaue Farbe verschwunden ist und filtriert. Das Auswaschen des Niederschlages macht Schwierigkeiten, weil stets etwas desselben mit durchs Filter geht, was durch Waschen mit salz-, am besten merkurinitrathaltigem Wasser umgangen werden kann. Zweckmäßig bringt man daher den Niederschlag mit der ihn enthaltenden Flüssigkeit vor der Filtration auf ein bekanntes Volum, filtriert durch ein trockenes Filter und nimmt vom Filtrat einen beliebigen Teil, worin das Cyan nach Abscheidung des Quecksilbers als Sulfid auf bekannte Weise als Cyansilber bestimmt und auf die ganze Flüssigkeitsmenge berechnet wird.

Die Methode ist nicht ganz genau, weil sich das Volum des Niederschlages in der Flüssigkeit nur annähernd ermitteln läßt und man nicht mit 100 cem Flüssigkeit, sondern mit weniger, 100 — ν , zu rechnen hat, worin ν das Volum der suspendierten Eisenhydrate bedeutet.

Eine genaue Bestimmung des Cyangehaltes im Berlinerblau wird nach Treadwell (a. a. O., S. 284) am besten mit Hilfe der Elementaranalyse ausgeführt.

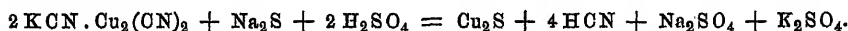
Das Verfahren von Rose und Finkener eignet sich auch zur Untersuchung anderer komplexer Cyanide, wie z. B. der des Nickels und Zinks, jedoch nicht des Kobalts. Man kocht die Doppelcyanide einige Minuten mit Wasser und überschüssigem Quecksilberoxyd bis zu völliger Zersetzung und fügt, wenn die ausgeschiedenen Oxyde sich nicht klar filtrieren lassen, etwas Alaunlösung hinzu, oder versetzt, wenn dies nicht angängig ist, nach Fresenius¹⁾ mit Salpetersäure, bis die alkalische Reaktion nahezu verschwunden ist, kocht auf, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Im Filtrat wird nach Zusatz von etwas Natriumbicarbonat das Cyan nach der Methode von Fordos und Gélis (s. o.) bestimmt.

Zur Bestimmung der Alkalien wird das Filtrat (wobei natürlich kein Alaun zur Erleichterung der Filtration zugesetzt worden sein darf) mit Salzsäure zur Trockne verdampft, bis alle Blausäure und Salpetersäure ausgetrieben ist. In der Salzmasse kann man in bekannter Weise die Alkalien neben Quecksilber bestimmen. Beim Zinkdoppelsalz ist diese Vorsicht nicht nötig; man kann die Lösung direkt mit Bicarbonat versetzen und ohne weiteres das Cyan jodometrisch bestimmen. Ebenso lassen sich die Doppelcyanide derjenigen Metalle, deren Sulfide in Cyankalium unlöslich sind, in einfacher Weise so untersuchen, daß man ihre Lösung mit Schwefelnatrium in geringem Überschuß fällt und im Filtrat das Cyanid auf übliche Weise durch Titration bestimmt.

¹⁾ Quant. Anal., 6. Aufl., 1, 497.

Nachträge.

Zu S. 22. Cyanidprozeß. Kupferhaltige Cyanidlauge aus der Verarbeitung kupferhaltiger Erze herrührend kann nach einem Verfahren von W. D. Williamson¹⁾ aufgearbeitet werden, wenn man sie mit entsprechenden Mengen von Schwefelnatrium und Schwefelsäure versetzt, wobei folgende Reaktion eintritt:



Das Schwefelkupfer fällt nieder mit den anderen Metallen und kann nach dem Auswaschen und Trocknen versandt werden, während das klare Filtrat zur Neutralisation der freien Cyanwasserstoffsäure mit Alkalilösung versetzt wird und aufs neue zur Extraktion von Erz verwendet werden kann.

Nach einer Mitteilung des Kaiserl. Konsulats in Johannesburg (Transvaal) sind die Methoden der Goldextraktion so weit vervollkommenet, daß nur noch etwa $\frac{1}{6}$ sh Goldwert pro Tonne im Rückstand bleibt und weitere wesentliche Verbesserungen nicht mehr zu erwarten sind²⁾.

Zu S. 81. Verarbeitung von Gasreinigungsmassen. Chance & Hunt Ltd³⁾ haben neuerdings ein Verfahren angegeben, mittels dessen Schwefel aus teerige Stoffe enthaltenden Gemischen, wie Gasreinigungsmasse u. dgl. in reiner Form gewonnen werden kann.

Danach werden diese Gemische mit Schwefelsäure von zweckmäßig 59,5° Bé bei einer wenigstens den Schmelzpunkt des Schwefels erreichenden Temperatur erhitzt und aus den auf diese Weise entstandenen Produkten der Schwefel in bekannter Weise gewonnen. Zur Gewinnung von Schwefel aus gebrauchter Gasreinigungsmasse wird diese vor der eigentlichen Behandlung der Einwirkung einer verdünnten Säure in der Kälte unterworfen.

Die teerigen Produkte werden durch die Schwefelsäurewirkung so verändert, daß nun der Schwefel durch Extraktion oder Destillation leicht von ihnen getrennt werden kann.

Auf ein Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Gasreinigungsmasse ist auch der Société H. Gauthière & Co. und Pierre Ducancel ein D. R.-P. Nr. 245 570 erteilt worden. Die Masse wird mit Schwefelammonium ausgezogen, vom Rückstand getrennt und der Schwefel aus der Lösung durch Destillation gewonnen. Der Filterrückstand wird mit Kalk und Kohlensäure regeneriert und aufs neue zur Gasreinigung verwendet.

¹⁾ Metallurg. and Chem. Eng. 1913, S. 492. — ²⁾ Vgl. Nachr. f. Handel, Industrie und Landwirtschaft 59, 5 (1913). — ³⁾ D. R.-P. Nr. 268 389, 1912.

Zu S. 23. Goldproduktion. Es mag von Interesse sein, mit Rücksicht auf den Bedarf an Alkalicyaniden zur Goldextraktion den derzeitigen Stand der Weltproduktion an Gold mitzuteilen. Nach einem Bericht von B. Neumann¹⁾ hat sich die Golderzeugung in den letzten 20 Jahren mehr als verdreifacht. Transvaal überwiegt mit seiner Produktion von 40 Proz. der Welterzeugung sehr wesentlich; ihm folgen die Vereinigten Staaten mit 19,5 Proz. Die Welterzeugung an Gold gestaltete sich für die beiden verflossenen Jahre wie folgt:

	1911 Mill. Mark:	1912 Mill. Mark:
Transvaal	680,24	753,14
Rhodesia	51,96	53,50
Westafrika	20,80	29,52
Madagaskar	10,80	11,00
Vereinigte Staaten	387,56	366,74
Mexiko	99,52	90,00
Kanada	39,04	45,00
Zentralamerika	13,60	13,80
Rußland	128,60	111,00
Frankreich	6,84	7,30
Übriges Europa	10,32	9,88
Britisch-Indien	44,20	51,64
Britisch- und Holländisch-Ostindien	18,92	19,50
Japan	27,60	28,45
China usw.	14,08	15,00
Südamerika	41,68	45,00
Australien	240,72	227,50
	1836,48	1877,97

Zu S. 102. Synthese von Cyanverbindungen aus den Elementen. Ein Verfahren zur Herstellung cyan- bzw. cyanwasserstoffhaltiger Gase aus Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff, bzw. kohlenstoffhaltigen Gasen im elektrischen Lichtbogen hat sich das Konsortium für Elektrochemische Industrie, G. m. b. H., unter D. R.-P. Nr. 263 692, 1912 schützen lassen. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der gleichzeitigen Einführung von Dämpfen von Metallen oder Metallverbindungen in die Flammenzone, wodurch lange und stabile Entladungen erzielt werden.

Es lassen sich dabei z. B. bei Verwendung von Kochsalz leicht stetig und ruhig brennende Bogen von ungefähr 150 mm Länge gegenüber sonst nur etwa 40 mm bei den vorliegenden Gasgemischen erzielen.

A. Helfenstein hat auf ein Verfahren zur Ausführung von Gasreaktionen im elektrischen Ofen, beispielsweise die Vereinigung von Acetylen und Stickstoff zu Blausäure oder Cyanwasserstoff, das D. R.-P. Nr. 262 325 vom 24. November 1911 entnommen. Es wird ein Ofen zur Ausführung des Verfahrens abgebildet und beschrieben.

Die zur Reaktion gelangenden Gase werden in ein zwischen vertikale, bewegliche Elektroden und den stromleitenden Ofenboden eingeschaltetes geschmolzenes Bad eingeblasen, wobei der flüssige Körper neben der Wärmeübertragung auf die Gase sich auch an der Reaktion sowohl als Kontakt-

¹⁾ Glückauf 1913, S. 1769.

substanz, wie als Reaktionskomponente beteiligen kann. Über dem geschmolzenen Bade werden feste, körnige Substanzen als Kontakt- oder Reaktionskomponenten angeordnet, durch welche die hochoverhitzten Gase oder Produkte, die aus dem geschmolzenen Bade austreten, hindurchstreichen.

Man kann auch so verfahren, daß die Gase nicht in das geschmolzene Bad selbst, sondern in die zwischen dem Bade und den vertikalen Elektroden als Widerstand eingeschalteten, festen körnigen Substanzen eingeführt werden. Dabei können neben den Gasreaktionen auch Reaktionen der festen körnigen Massen allein zu sekundären Produkten stattfinden, so daß das geschmolzene Bad nicht nur die Regulierung der vertikalen Elektroden ermöglicht, sondern auch zur Aufnahme von sekundären Produkten, wie Schlacken u. dgl., dienen kann.

Zu S. 114 und 134. Dinatriumcyanamid und Kalkstickstoff. Auf ein Verfahren zur Herstellung von Dialkalicyanamid durch Erhitzen von Alkalimetallen oder Alkalimetalllegierungen mit Cyanamid oder dessen Polymeren, insbesondere Dicyandiamid, hat die Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft, das D. R.-P. Nr. 265 892, 1913 erhalten.

Bei den bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Dialkalicyanamiden ging man von Ammoniak und Alkalimetall aus und führte das intermediär gebildete Alkaliamid durch Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen in die Alkalicyanamidverbindungen über. Das neue Verfahren bietet den Vorteil, daß man von dem von der Kalkstickstoffindustrie als wohlfeiles Material gelieferten Dicyandiamid ausgeht und daß der Prozeß in einer einzigen Operation ausgeführt werden kann.

Die auf diese Weise hergestellten Dialkalicyanamidverbindungen können vielseitige Verwendung finden, z. B. zur Herstellung von Cyanalkalien.

Es wurde gefunden, daß beim Erhitzen von Cyanamid und dessen Polymeren, besonders Dicyandiamid, mit Alkalimetallen Dialkalicyanamid entsteht. Verwendet man z. B. Dicyandiamid, so findet unter Wärmeentwicklung die Reaktion statt:



Diese Reaktion ist technisch dadurch wertvoll, daß man bei ihr statt des Alkalimetalles Alkalimetalllegierungen, z. B. das billig herstellbare Bleinatrium, anwenden kann.

Die Bildung von Dialkalicyanamid aus Cyanamid und dessen Polymeren ist insofern neu, als das Cyanamid sich beim Erhitzen mit großer Geschwindigkeit in seine polymeren Formen umlagert¹⁾.

Es werden folgende Ausführungsbeispiele angegeben:

1. In einem mit Rührwerk versehenen Kessel schmilzt man metallisches Natrium unter Luftabschluß und trägt unter stetem Rühren Dicyandiamid in kleinen Portionen ein. Nachdem die Reaktion im Gange ist, ist nur noch eine geringe oder keine Wärmezufuhr nötig, da die bei der Reaktion frei werdende Wärme genügt, den Fortgang der Reaktion zu ermöglichen. Das Verlöschen der aus dem Kessel herausbrennenden Wasserstoffflamme zeigt das Ende der Reaktion.

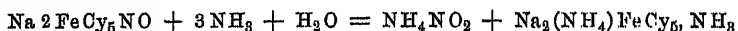
¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 2413.

2. Man arbeitet wie in Beispiel 1, wendet aber an Stelle des reinen Alkalimetalles eine Legierung desselben an, z. B. geschmolzenes Bleinatrium. Man muß hierbei, da das Bleinatrium schwerer ist als das Natriumcyanamid und letzteres sich infolgedessen über das Bleinatrium lagert, durch geeignete Vorrichtungen dafür Sorge tragen, daß das Bleinatrium immer wieder an die Oberfläche gebracht wird, oder auf irgend eine andere Weise bewirken, daß das Dicyandiamid mit dem Bleinatrium immer direkt in Berührung kommt.

Will man das so erhaltene Dialkalicyanamid in Cyanalkali überführen, so behandelt man es in bekannter Weise bei erhöhter Temperatur mit Kohlenstoff oder Kohlenstoff liefernden Materialien (vgl. S. 84 und 135).

Damit ist zugleich ein neuer und wahrscheinlich erfolgreicher Weg zur Überführung des Kalkstickstoffs in Alkalicyanide gegeben.

Zu S. 50. Nitroprussidnatrium. Nach W. Manchot und P. Woring¹⁾ wirkt Ammoniak auf Nitroprussidnatrium in primärer Reaktion nach der Gleichung



ein, unter Bildung des Dinatriumammoniumsalzes des Ferropentacyanamins. Das Salz setzt sich mit weiterem Nitroprussidnatrium zum Trinatriumsalz, $\text{Na}_3\text{FeCy}_5, \text{NH}_3$, um.

Mit Methylamin und den Basen der Fettreihe, als auch Pyridin entstehen ähnliche Verbindungen, nicht aber mit aromatischen Aminen.

Die Salze des Ferropentacyanamins besitzen die bemerkenswerte Eigenschaft, ebenso wie der Blutfarbstoff, Kohlenoxyd zu binden; sie vernögen gleichzeitig auch Sauerstoff und Stickoxyd aufzunehmen.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 46, 3514 (1913).

1140

661.7 E4

Namenregister.

- A**kens, H., s. Bonnington, A.
 Alander, Rhodanammonium 189.
 Albright u. Hood, Rhodanverbindungen 120, s. a. Crowther.
 Alder, V., Cyansynthese 107. Cyan-
 kalium 147.
 Alexejeff, Steinkohle 68.
 Allen, Cyansäure 165.
 Altmayer s. Mayer.
 Amagat, Cyan 9.
 Armangaud, Cyansynthese 104.
 Aufschläger, Cyanzink 27.
Bader s. Engler, C.
 Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ba-
 rymcyanid 114.
 Baeyer, A., Cyansäure 86.
 Barr, Macfarlane, Mills u. Young,
 Cyanidverfahren 181.
 Baylies, Kirschlorbeerwasser 1.
 Becker, Blausäure 15.
 Behring, Goldcyanür 30.
 Beilby, Cyanidverfahren 128.
 Beilstein, Berlinerblau 56 u. Geu-
 ther, Cyanid 36.
 Bell, Cyansäure 37.
 Bellowitsch, T., Reinigermassen 92.
 Bémont s. Étard.
 Bergmann, Cyanverbindungen 2. Rho-
 dansalze 42. Cyanbildung 70. Cyan-
 ammonium 121, s. a. Bueb.
 Berlin-Anhaltische Maschinenbau-
 Aktiengesellschaft, Cyanwäscher
 77.
 Bertelsmann, W., Stickstoffgehalt der
 Kohle 67. Cyanbildung 70. Kokerei-
 gas 71. Rhodanverfahren 78. Reini-
 gungsmasse 75, 81. Cyanschlämm 92.
 Cyanammonium 95, 123. Berlinerblau
 156, 158. Berlinerbraun 160.
 Berthelot, Cyanbildung 8. Cyan 10.
 Blausäure 13. Cyanammonium 19.
 Cyankalium 20. Bromcyan 33. Cyan-
 saures Kali 38. Cyanbildung 111. Am-
 moniumformiat 123.
 Berzelius, Cyanverbindungen 2. Cyan 9.
 Rhodanwasserstoffsäure 38. Berliner-
 blau 55. Cyankalium 146. Doppel-
 cyanide 155.
 Besnou, Rhodankalium 41.
 Bibra, v., Tierische Stoffe 61.
 Bineau, Cyanammonium 18.
 Bloxam, Cyansilber 29. Stickstoffverb. 112.
 Blythe, Blausäure 14.
 Bodländer, Cyanidprozeß 21.
 Boedeker, Cyansilber 28.
 Böhner, Rhodanwasserstoff 40.
 Bössner, F., Reinigungsmasse 82. Ber-
 linerblau 159.
 Boillot, Blausäure 18.
 Boissière s. Possoz.
 Bollenbach, Ferrocyanwasserstoffsäure
 164. Blutlaugensalzanalyse 182.
 Bonnington, A., u. Akens, H., Kalk-
 stickstoff 115.
 Bouchard s. Gautier.
 Boudault, Blutlaugensalz 49.
 Bourgade s. Lance, D.
 Bramwell, Cyansynthese 104.
 Brenemann, Cyanbildung 72.
 Brin, L. O. u. A., Cyansynthese 107.
 British Cyanides Co. Ltd., Rhodan-
 verarbeitung 73, 120, 142.
 Brochet, A. u. Petit, J., Baryumplatin-
 cyanür 28.
 Brock s. Raschen.
 Bromeis s. Zincken.
 Brown, Blutlauge 2.
 Browning, Ferrocyanwasserstoff 42.
 Brücke, Berlinerblau 159.
 Brunnequell, Cyankalium 3. Blutlaugen-
 schmelze 64. Cyanisierung 66. Cyan-
 ammonium 121.
 Buchholz, Rhodanwasserstoff 38.
 Bueb, J., Cyanlaugerei 77. Cyan-
 wäscher 78. Cyanschlämm 92.
 — u. Bergmann, Cyanammonium 122,
 s. a. Reichardt.
 Buignet, Blutlaugensalz 44.
 Bunsen, Blutlaugensalz 44.
 — u. Playfair, Cyankalium 3.
 Bunte, Steinkohle 68.

- Cady**, Cyanquecksilber 28.
Cannizzaro s. Cloez.
Carius u. Reimann, Ferrocyanwasserstoff 42.
Caro, N., Stickstoffquellen 112. Ammoniaksynthese 114. Katalysator 131 (s. a. Frank, A.).
Carpenter u. Linder, Gaswasser 96.
Cassel Gold Extracting Co., Cyankalium 129.
Castner, H. Y., Cyanidsynthese 24, 110, 121, 132.
Chance u. Hunt, Reinigermassen 185.
Chappuis u. Rivière, Cyan 9.
Chaster, Cyanidverfahren 130, s. a. Wagner.
Chemische Fabriks-Aktiengesellschaft, Cyankalium 19.
Chemische Fabrik auf Aktien (Schering), Cyanidprozeß 23.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron u. O. Dieffenbach, u. W. Moldenhauer, Cyanwasserstoff 103.
Chemische Fabrik Residua, Cyanschamm 176.
Chemische Fabrik Schlempe, G. m. b. H., Cyankalkmetalle 100.
Chemische Fabrik von Heyden, Aktienges., Dinatriumcyanamid 187.
Cherry, Berlinerblau 156.
Chevreul, Farbenskala 160.
Chrétien, Berlinerblau 56, s. a. Quinchant.
Clark, Cyankalium 3.
Clarke, Cyanquecksilber 28. Nitroprussidnatrium 50.
— u. Dudley, Rhodanammonium 40.
Claus, Rhodanammonium 40.
Clemm, Cyansäure 37.
Cloez u. Cannizzaro, Cyanamid 34.
Clouet, Cyankalium 3. Cyanammonium 117, 121.
Clowes, Rhodanammonium 41.
Coffignier, Berlinerblau 57.
Colman, Blutlaugensalzanalyse 132.
Conroy, Cyankalium 20. Rotes Blutlaugensalz 47. Rhodanverarbeitung 142, 144.
Cork, Blausäure 14.
Coste s. Parry.
Croll, Gasreinigung 74.
Crowther u. Rossiter, Cyankalium 148.
— u. Rossiter, Hood u. Albright, Rhodanverarbeitung 139.
Cyanidgesellschaft m. b. H., Kalkstickstoffverfahren 111.
Davidson, B., Cyanproduktion 81, s. a. Raschen.
Davis, G. E., Rhodanverwertung 143.
De Haen, Ferrocyanwasserstoff 164.
De la Beche, Steinkohle 68.
De Marsilly, Steinkohle 68.
Dent s. Smithells.
Depierre, J., Cyanviolett 160.
Desfosses, Cyankalium 3, 117, 121, 125.
Dessauer Zuckerraffinerie, Schlempevergasung 101.
Deutsche Continentalgesellschaft, Cyanwäusche 77.
Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Rössler, Cyankaliumproduktion 5. Cyanidprozeß 23. Cyanisierung von Schlempegasen 99. Cyanidverfahren 134. Cyankaliumschmelze 147. Rotes Blutlaugensalz 155.
Deville u. Troost, Cyanammonium 19.
Dewar, Blausäure 18.
Dewrance, J. u. Williams, H. E., Cyankalium 149.
Dieffenbach, O., s. Chemische Fabrik Griesheim.
Dieffenthaler, O., Ferrocyanwasserstoff 42. Ferrocyanwasserstoff 47. Berlinerblau 53, s. a. Müller.
Diesbach, Berlinerblau 1.
Dippel, Tierisches Öl 1.
Dobbin, Rhodankalium 41.
Döbereiner, Blausäure 12.
Donath u. Ornstein, Reinigungsmasse 84.
Drechsel, E., Cyannatrium 24. Cyanamid 35. Cyansäure 36.
Drehschmidt, Stickstoffgehalt der Kohle 87. Verteilung bei Vergasung 69. Rhodanbildung 75. Cyanbestimmung 167. Ferrocyananalyse 172.
Ducancel, P., s. Société Gauthière.
Dudley s. Clarke.
Dupré, Cyanidindustrie 4.
Eibner u. Gerstaecker, Berlinerblau 54, 156.
Eidmann, Cyanide 17. Cyankalium 21.
Eiloard, Cyankalium 21.
Elektrochemische Fabrik Natrium, Cyannatrium 6.
Engler, C., Steinkohle 67.
— u. Bader, Blutlaugensalz 66.
Erdmann, Cyansaures Kali 37.
Erlenmeyer, Cyankaliumschmelze 5, 20, 147.
Erlwein, Cyanamid 35. Cyansynthese 102.
Ertel, Cyansynthese 104.
Etard, Cyankalium 21.
— u. Bémont, Ferrocyanwasserstoff u. Ferrocyanammonium 43. Blutlaugensalz 45.
Ewan, Schwefelbestimmung 180.
Faraday, Cyan 10.
Faure, Cyansynthese 108.

- Feld, Walther, Sprengstoffe 42. Cyanschlamme 77. Cyangewinnung aus Kohlegasen 79. Cyanwasserstoffsäure 149. Ferrocyanwasserstoffsäure, Bestimmung 172. Rhodanwasserstoffsäure, Bestimmung 170, 174.
- Fell, J. C., Cyansynthese 108.
- Fenton, Cyanamid 34.
- Feuerbach, Berlinerblau 156. Hatchettbraun 160.
- Fiddes, Steinkohle 68.
- Figuier, Cyanammonium 18.
- Finkener s. Rose.
- Finley, Cyansynthese 108.
- Fleck, Blutlaugensalz, Geschichte 43. Tierische Kohle 61. Cyankalium 147. Rotes Blutlaugensalz 154.
- Flemming s. Siepermann.
- Florian, Rhodanwasserstoff 40.
- Foersterling, H., Cyanbromidersatz 38.
- Fogarty, Cyansynthese 107.
- Fordos u. Gëlis, Blausäurebestimmung 168, 178.
- Forst, P. v. d., Gasreinigung 81.
- Foster, Stickstoffverteilung 67.
- Foulis, Gasreinigung 76. Cyanlauge 94, 176.
- Fownes u. Young, Cyankalium 3.
- Frank, A., u. Caro, N., Kalkstickstoffverfahren 111. Stickstoffgewinnung 112.
- u. Voigt, M., Kalkstickstoffverfahren 112.
- Frankland u. Silvester, Rhodanwasserstoff 40.
- Fresenius u. Haidlen, Eisencyanide 31.
- u. Grünhut, Berlinerblau 57.
- Freundenberg, Cyanschlamme 176. Cyanidanalyse 177.
- Freund u. Schander, Cyanamid 34.
- Friedrich, Dr., Reinigermasse 90.
- Gattermann, Cyansaures Kali 37.
- Gautier, Blausäure 13. Chlorcyan 32.
- u. Bouchard, Berlinerblau 4. Reinigermasse 83.
- Gay Lussac, Blausäure 2, 14.
- Geiger, Cyankalium 21. Blutlaugensalz 44.
- Gëlis, Rhodanammonium 4. Rhodankalium 17, s. a. Fordos.
- Gemmingen, von, s. Schall.
- Geoffroy, St. F., Blutlauge 2.
- Gerlach, G. Th., Reinigermasse 84. Kalkstickstoff 114.
- Gerstacker, L., s. Eibner, A.
- Geuther s. Beilstein.
- Giesecke, Cyansilber 29.
- Gilmour, Cyansynthese 108.
- Gintl, Berlinerblau 52, 56.
- Glock, Formamid 131.
- Gmelin, L., Rotes Blutlaugensalz 47, 152, 155. Turnbullsblau 57.
- Gobain, St., Reinigermasse 83.
- Göpner, Bromcyan 33.
- Goerlich u. Wiechmann, Rhodanverarbeitung 120, 140.
- Goldberg s. Siepermann.
- Goppelsröder, Rhodankalium 41.
- Gossner, Rhodanammonium 40.
- Göy s. Rupp.
- Grandeau, Kalkstickstoff 114.
- Greshoff, Blausäure 12.
- Großmann, Ammoniakwasser 96.
- Großmann Cyanide Patents Syndicate, Cyankalium 148.
- Groth, P., Cyanammonium 19.
- Grüneberg s. Siepermann.
- Grünhut s. Fresenius.
- Grünwald s. Roeder.
- Grundmann, Steinkohle 68.
- Gruskiewicz, Blausäure 13.
- Günzburg s. Tscherniac.
- Guignard u. Watrigant, Cyannatrium 151, 155.
- Guignet, Berlinerblau 55.
- Guldenstern u. Egeling, Blausäure 13.
- Habermann, Blausäure 14.
- Haeussermann u. Naschold, Steinkohle 68.
- Halske s. Siemens.
- Hand, Cyanschlamme 77, 93. Untersuchung 175.
- Hannay, Blausäurebestimmung 163.
- Harcourt, V., Cyanverfahren 4.
- u. Vernon, R., Reinigermasse 84.
- Harzen-Müller, Cyan 9.
- Haupt s. Schall.
- Hautefeuille s. Troost.
- Havrez, Schmelzprozeß 66.
- Hébert, Blausäure 13.
- Hefelmann u. Jahn, Steinkohle 68.
- Heintz, Blausäure 13.
- Held, Chlorcyan 32.
- Helfenstein, A., Cyansynthese 186.
- Hempel s. Mayer.
- Hempel u. Sternberg, Reinigermasse 84.
- Henneberg s. Liebig.
- Henry, Cyan 8.
- Hermes, Rhodanwasserstoff 39.
- Heroun, Cyansäure 26.
- Herting, Cyansäure 165.
- Hetherington u. Muspratt, Rhodankalium 139.
- u. Hurter u. Muspratt, Cyankalium 143.
- Hirsch, Cyanquecksilber 28.
- Hittorf, Paracyan 11.

- Hoefler, H. v., Steinkohle 67.
 Hofmann, A. W., Cyan 10. Blausäure 18.
 Cyanammonium 19. Cyanprodukte 88.
 Cyannatrium 145.
 Hofmann, K. A., Cyankalium 21. Berlinerblau 53, 156.
 Hofmann, R., Rhodankalium 189.
 Hood u. Salamon, Cyanidverfahren 131, s. a. Crowther, s. a. Albright.
 Hornig, Cyanidverfahren 186.
 Hoyer mann, Blausäure 13.
 Hunt, Oh., Ferrocyanide 76, s. a. Chance.
 Hunter, Cyan 9.
 Hurter s. Hetherington.
 Hutcheson s. Mackay.
 Isambert, Cyanammonium 19.
 Ittner, Blausäure 2.
 Jackson, H., u. Northall-Laurie, D., Cyanammonium 124.
 Jacquemin, Gaswasser 4. Cyan 9.
 Jahn s. Hefelmann.
 Joannis, Cyannatrium 24. Cyancalcium u. -baryum 26. Rhodanammonium 40. Ferrocyanwasserstoff 43. Ferrocyan-kalium 44.
 Johnston, Paracyan 11.
 Kannonikow, Blausäure 15.
 Karmarsch, Schwärze 65.
 Karmrodt, Tierische Stoffe 61. Blutlaugensalz 65. Schmelzprozeß 66.
 Kassner, Rotes Blutlaugensalz 47, 154. Oxydationsmittel 48.
 Kekulé, Berlinerblau 55.
 Kendall, J. A., s. Swan, J. W.
 Keppeler, Cyanwäsche 78.
 Kirchhoff, Carbidbestimmung 182.
 Kirsten s. Ost.
 Klason, Paracyan 11.
 Knublauch, Cyangewinnung 4. Stickstoffverteilung 68. Cyanwaschverfahren 76. Ferrocyanbestimmung 172.
 Köhler, H., Schwärze 66. Extraktionsverfahren 83.
 Kolb, Cyan 9.
 Kolbe, Cyansäure 86.
 Konsortium f. Elektrochem. Ind., G. m. b. H., Cyanverfahren 186.
 Kopp, Rotes Blutlaugensalz 48.
 Krohl, Blausäure 15.
 Krüger, P., Kalkstickstoff 109.
 Kuhlmann, Blausäure 13.
 Kunheim u. Co., Cyanprodukte 4. Reiniger-massever-arbeitung 88.
 — u. Zimmermann, desgl. 84.
 Lambilly, de, Cyansynthese 107. Cyanammonium 123.
 Laming, Gasreinigung 4, 74, 88. Blutlaugensalz 66.
 Lance, D., Cyanammonium 18, 122.
 — u. Bourgade, de, Cyansynthese 109.
 Lang, Blausäure 15.
 Langbein, Versilberung 29.
 Lange s. Wippermann.
 Langlois, Cyankalium 3. Cyanammo-nium 18, 121.
 Lea, Cyansaures Kali 37. Blausäure-reaktion 162.
 Lemoult, Cyanamid 34. Cyansäure 36.
 Lescœur u. Régant, Blausäure 16.
 Leybold, Reiniger-masse 82.
 Liebig, J. v., Cyanverbindungen 2. Cyansaures Kali 37. Ferrocyanwasserstoff-säure 42. Gelbes Blutlaugensalz 44, 60. Cyankalium 146. Cyanradikale 155. Weisäurebestimmung 183.
 — u. Wöhler, Amygdalin 13.
 — u. Henneberg, Rhodankalium 41.
 Linck u. Mückel, Farbreaktion 162.
 Linder, Rhodanbestimmung 169. Ferro-cyanbestimmung 170, s. a. Carpenter.
 Linnemann, Jodcyan 33.
 Lobry de Bruyn, Cyanquecksilber 28.
 Löhne, Cyanamid 114.
 Löwenstein, Prinz, s. Schall.
 Lowes, Reiniger-masse 83.
 Lowitz, Reiniger-masse 4.
 Lüttke, Rhodanver-arbeitung 142.
 Lunge, G., Rotes Blutlaugensalz 153.
 Lyon, Steinkohle 68.
 MacArthur-Forrest, Cyanidlaugerei 5, 122.
 Macfarlane s. Barr.
 Mackay u. Hutcheson, Cyanidsynthese 108.
 MacLeod, Stickstoffverteilung 69.
 Macquer, Blutlauge 2.
 Mactear, Cyanammonium 124.
 Madsen, J. H., Cyanfarbstoffe 180.
 Manchot, M. u. Wöringer, P., Ferro-pentacyanamin 188.
 Maquenne, Cyanbaryum 26.
 Marcel, F. T. S., Kalkstickstoffofen 116.
 Marguerite u. Sourdeval, Cyan-baryum 26, 104.
 Mattignon, Rhodanammonium 40.
 Mauméné, Cyanquecksilber 28.
 Mayer u. Altmaier, Stickstoffverteilung 69.
 — u. Hempel, Rhodanbestimmung 169. Ferrocyanbestimmung 170.
 Mecklenburg, Ferrocyanwasserstoff 164.
 Mehner, Cyansynthese 108.
 Meinecke, Jodcyan 33.
 Mellor, Cyansäure 165.
 Melsens, Cyan 10.
 Mendius, Cyansaures Kali 37.
 Mercer, Liquor 49.

Merck, Gegengift 15.
 Messner, Berlinerblau u. Turnbulls-
 blau 52.
 Meusel, Cyanammonium 18.
 Mills s. Barr.
 Moeckel s. Linck.
 Möhrmann-Laubuhr, Cyan 105.
 Moissan, Carbide 111.
 Moldenhauer s. Chemische Fabrik
 Griesheim-Elektron.
 Mond, L., Kraftgas 70. Cyansynthese
 105.
 Morren, Cyanbildung 8.
 Müller, J. A., Carbonylferrocyanwasser-
 stoff 51, s. a. Ortlieb.
 Müller, G., Cyanidsynthese 131.
 Müller u. Dieffenthaler, Ferrocyan-
 wasserstoffsäure 168. Ferricyanwasser-
 stoffsäure 183.
 — u. Stanisch, Berlinerblau 53.
 Mulder, Paracyan 11.
 Muspratt s. Hetherington.

Naschold s. Haeussermann.
 Nef, Isocyanverbindungen 12. Cyanätho-
 line 38.
 Neumann, B., Goldproduktion 186.
 Newton, Cyansynthese 104.
 Nitrogen Company, Cyanidsynthese
 187.
 Northall-Laurie, D., s. Jackson, H.

Ornstein s. Donath.
 Ortlieb u. Müller, Gaswaschverfahren
 75. Schlempevergasung 97.
 Ost u. Kirsten, Cyanschlam 77.
 Overbeck, Nitroprussidnatrium 50.

Parry u. Coste, Berlinerblau 156.
 Pawlowsky, Rhodankalium 41.
 Perkin, Blausäure 13.
 Petit, J., s. Brochet, A.
 Petri, O., Ferrocyanatrium 91. Ferri-
 cyankalium 154.
 Petschow, Cyanidsynthese 109.
 Pfeiffer, O., Cyanammonium 95. Rhodan-
 danbestimmung 169, 174. Dichtebe-
 stimmung 175.
 Pfleger, J., Cyannatrium 24. Cyanid-
 synthesen 108, 126, 136.
 Pitaval, Kalkstickstoff 116.
 Playfair, Steinkohle 68. Rhodanver-
 arbeitung 141, s. a. Bunsen.
 Plutarch 1.
 Pojatzki, Sprengstoffe 42.
 Poli, Kirschchlorbeerwasser 1.
 Porret, Rhodanwasserstoff 88.
 Posselt, Ferrocyanwasserstoff 42.
 Possoz u. Boissière, Cyanhochofen 106.
 Potonié, Steinkohle 67.
 Köhler, Cyanverbindungen.

Proust, Cyanverbindungen 2.
 Prussia, Cyanquecksilber 28.

Quinchant u. Chrétien, Ferrocyan-
 wasserstoff 43.

Radde, Farbenskala 160.
 Rammelsberg, Rotes Blutlaugensalz 47.
 Raschen, Davidson u. Brook, Rhodan-
 verarbeitung 142.
 Rau, Stickstoff der Kohle 67. Cyan-
 gewinnung aus Kohlegasen 72.
 Readman, J. R., Cyansynthese 108, 135.
 Reddenbacher, Cyankalium 3.
 Regnault, Chlorcyan 32.
 Reichardt, Rotes Blutlaugensalz 47, 153.
 — u. Bueb, Schlempevergasung 98.
 Reimann, Blutlaugensalz 60, s. a.
 Carius.
 Reynolds, Rhodanammonium 40.
 Rheinische Dynamitfabrik, Spreng-
 stoffe 42.
 Rheinisch-Westfälisches Kohlen-
 syndikat, Reingermassen 81.
 Richters, Th., Blutlaugensalz 66.
 Riehm, Rotes Blutlaugensalz 153.
 Rigant s. Lescoeur.
 Rivière s. Chappius.
 Robiquet, Blausäure 14.
 Rodgers, E. u. F., Cyankalium 146.
 Roeder u. Grünwald, Cyanammonium
 124.
 Roessler, F., Cyanindustrie 5. Cyan-
 kalium 147.
 Rolle, Schlempeproduktion 101.
 Roscoe u. Schorlemmer, Berlinerblau
 57.
 Rose u. Finkener, Cyanbestimmung
 183.
 Rossiter s. Crowther.
 Roussin, Nitroprussidnatrium 50.
 Rüdorff, Rhodansalze 41.
 Rütgerswerke, Aktiengesellschaft,
 Extraktionsverfahren 83.
 Rupp, Cyanquecksilber 27.
 — u. Goy, Cyanquecksilber 28.
 — u. Schiedt, Rhodanbestimmung 180.
 Rutten, Cyanschlam 94.
 Sage, Cyanverbindungen 2.
 Salamon s. Hood.
 Salet, Chlorcyan 32.
 Sapp s. Schulte.
 Scanlaar, Jodecyan 33.
 Schabus, Rotes Blutlaugensalz 48.
 Schall, Prinz Löwenstein, Haupt u.
 von Gemmingen, Cyansynthese 102.
 Schander s. Freund.
 Scheele, Blausäure 2. Cyanquecksilber
 27. Cyankalium 124.

- Schiedt s. Rupp.
 Schiff, Blutlaugensalz 44, 48.
 Schilling, Reinigermassen 82.
 Schlagdenhauffen, Rhodankalium 41.
 Schlaud, A., Alkalihydrat 178.
 Schmidt, O., Cyanidverfahren 137.
 Schneider, Cyanidverfahren 137.
 Schönbein, Rotes Blutlaugensalz 153.
 Scholl, Bromcyan 33.
 Schoras, Berlinerblau 57.
 Schorlemmer s. Roscoe.
 Schröder, Cyanquecksilber 28. Cyan-
 silber 29. Cyansaures Kali 37. Nitro-
 prussidnatrium 50.
 Schützenberger, Cyan 10.
 Schulte u. Sapp, Cyanammonium 122.
 Schultz, Blausäure 15. Erdalkali-
 cyanide 26. Turnbullsblau 53.
 Schulze, J., Rhodanammonium 40.
 Schwarz, Sprengstoffe 46.
 Selmi, Berlinerblau 156.
 Seuberlich, Rotes Blutlaugensalz 154.
 Seydel s. Wagenmann.
 Short, Stickstoffverteilung 69.
 Siebel u. Wagenmann, Cyanprodukte 4.
 Siemens u. Halske, Cyanlaugerei 21.
 Kalkstickstoff 111.
 Siepermann, Cyankalium 6, 125.
 — u. Goldberg, Rhodansynthese 120.
 — u. Grüneberg u. Flemming, Cyanid-
 prozeß 125.
 Silvester s. Frankland.
 Skafovik, Rotes Blutlaugensalz 47.
 Skraup, Zd. H., Berlinerblau 52, 55, 156.
 Rotes Blutlaugensalz 155.
 Smee, Rotes Blutlaugensalz 154.
 Smith, Watson, Berlinerblau 57. Koks-
 stickstoff 68.
 Smithells u. Dent, Cyan 10.
 Société H. Gauthière & Co. u. Du-
 cancel, P., Reinigermasse 185.
 Soll s. Stutzer.
 Sourdeval s. Marguerite.
 Spence, P., Reinigermasse 84.
 Staßfurter Chemische Fabrik vorm.
 Vorster u. Grüneberg, Cyankalium
 5, 126.
 Sternberg, Rhodanverarbeitung 141,
 s. a. Hempel.
 Stock, E., Berlinerblau 156.
 Stomps, Calciumcyanamid 112.
 Stutzer u. Soll, Kalkstickstoff 181.
 Swan, J. W. u. Kendall, J. A., Cyan-
 synthese 109.
 Tammann, Blausäure 15.
 The Nitrogen Company, Cyanidsyn-
 these 115.
 Thomson, Cyankalium 3. Cyan 8.
 Trautwein, Blausäure 14.
 Treadwell, Turnbullsblau 53. Ferro-
 cyanwasserstoff 164. Cyansäure 165.
 Rhodanwasserstoff 166. Berlinerblau
 184.
 Troost u. Hautefeuille, Ferrocyan 11.
 Cyansäure 26, s. a. Deville.
 Tscherniac, J., Rhodanat 73. Ver-
 arbeitung 140. Cyannatrium 145, 149,
 151.
 — u. Günzburg, Rhodansynthese 4,
 140.
 Turner, Blutlaugensalz 66.
 United Alkali Co. Ltd, Cyankalium 6.
 Rhodangewinnung 42. Verarbeitung
 143.
 Valentin, W. G., Reinigermasse 83.
 Vantin, Cyankalium 148.
 Vauquelin, Cyansäure 36.
 Verein zur Beförderung des Ge-
 werbefleißes, Rhodan 4, 139.
 Victor, Cyansäure 165.
 Vidal, Cyankalium 19. Cyansaures Kali
 37.
 Vincent, Melassenschlempe 97.
 Vittenet, Cyankupfer 27.
 Völkel, Rhodanammonium 40.
 Voigt, M., s. Frank, A.
 Volhard, Cyan 11. Cyanamid 34. Cyan-
 saures Kali 37. Rhodanwasserstoff 167.
 Vortmann, Blausäurereaktion 162.
 Vuallflart, Kalkstickstoffanalyse 181.
 Wackenröder, Blausäure 15.
 Wade, Umlagerung 12.
 — u. Panting, Blausäure 14.
 Wagenmann u. Seydel, Reinigermasse
 83, s. a. Siebel.
 Wagner, Cyankalium 3. Kalkstickstoff
 114. Cyanammonium 122.
 — u. Chasters, Cyankalium 147.
 Wallace, Blutlaugensalz 48.
 Warren, Rhodanverarbeitung 141.
 Watrigant s. Guignard.
 Weekhuizen, Blausäurereaktion 163.
 Weiser, F., Gaswasser 96. Rhodanbe-
 stimmung 169. Ferrocyanbestimmung
 171. Blausäurebestimmung 171.
 Weith, Nitroprussidnatrium 50. Chlor-
 cyan 32.
 Weltzien, Cyansäure 36.
 Werner, A., Cyanquecksilber 28.
 Weselsky, Baryumplatincyantür 26.
 Wichmann s. Görlich.
 Wiggers, Cyankalium 20.
 Will, E., Melassenschlempe 97.
 Williams, U. E., s. Dewrance.
 Williamson, Violett 55. Blutlaugen-
 salz 154. Berlinerblau 156.

- Williamson, W. D., Cyanidlauge 185.
 Willson, Carbidfabrik 111.
 Wilson, T. L., Cyansynthese 108.
 Winkler, O., Koksstickstoff 68.
 Winterl, Rhodanwasserstoff 38.
 Wippermann u. Lange, Tricyanwasserstoff 17.
 Wirtschaftliche Vereinigung Deutscher Gaswerke, Reinigermasse 81.
 Witz, Cyanpurpur 160.
 Witzeck, Stickstoffdiagramm 70. Destillierapparat 170.
 Wöhler, Cyan 11. Chloreyan 32. Cyansäure 36. Rhodanwasserstoff 89. Cyankalium 147, s. a. Liebig.
 Wolfram, O., Reinigermasse 84.
 Woltereck, Cyanammonium 124.
 Woodward, Berlinerblau 2.
 Woringer, P., s. Manchot, M.
 Würtz, Blausäure 18. Chloreyan 32. Trimethylamin 97.
 Young, J., Cyansynthese 108, s. a. Barr, s. a. Fownes.
 Zeise, Rhodanammonium 4, 117.
 Zettel, Cyan 11.
 Zimmermann s. Kunheim.
 Zincken u. Bromeis, Cyankalium 2.
 Zuckschwerdt, Cyankalium 127.
 Zulkowsky, Ferrocyanbestimmung 176.

Sachregister.

- Abfälle**, tierische 3; Zusammensetzung 60; Verarbeitung 63.
Abwässer aus Ammoniakfabriken 96.
Acetylen als Kohlenstoffquelle 186.
Alkalicyanide, Bedeutung für den Welt-handel 5; Verwendung in der Galvano-plastik, der Goldextraktion und zu an-deren Zwecken 22; Produktion und Marktverhältnisse 24; Gewinnung aus Schlempegasen 100; aus dem Stickstoff der Luft 108; aus Ammoniakstickstoff 124 u. 132; aus Rhodansalzen 141; aus Ferrocyaniden 145; Untersuchung 177.
Alkalien, kaustische und kohlensaure, Nachweis und Bestimmung in Cyan-kalium 178; in Ferrocyaniden 184.
Alkalipolysulfide 78.
Alkylcyanide 12.
Amalgamierverfahren 22.
Ameisensäurenitril 12.
Aminomalonsäurenitril 17.
Ammoniak, Überführung in Cyan 8; Bildung aus Cyan 11; aus Cyanbaryum 26; aus tierischen Abfällen 60; bei der Kohledestillation 67; Gewinnung aus Reinigermassen 81; aus Cyanschutt 92; aus Ammoniakwasser 95; aus Mel-assenschlempe 97; aus Cyaniden 104; aus Kalkstickstoff 114; Pyrogener Zer-fall 70; Wirkung auf Kohle bei der Vergasung 71; zur Synthese von Rho-danverbindungen 117; von Cyanam-monium 121; von Cyankalium 125; von Cyannatrium 133; Bestimmung in Reinigermasse 178; in Rhodansalzen 180.
Ammoniakwasser, Zusammensetzung 95; Verarbeitung 96; Untersuchung 169.
Ammoniumcalciumferrocyanid 88.
Ammoniumferrocyanid 77, 94, 96.
Ammoniumgoldcyanür 61.
Amygdalin 18.
Autoxydation 67.
Azulminsäure, Bildung 16.
Baryumcyanamid 114.
Baryumcyanid 114.
Baryumplatincyranür 26.
Berlinerblau, Entdeckung und vermeint-liche Ursache der Färbung 1; Bildung im Goldlaugeprozeß 23; Verhältnis zu Turnbullsblau 52; Lichtempfindlichkeit 54; Darstellung und Eigenschaften 56; Anwendung und Produktion 58; Fabri-kation 156; Untersuchung 183.
Berlinerblau, wasserlösliches, Identität mit löslichem Turnbullsblau 52; Dar-stellung und Eigenschaften 55; Zu-sammensetzung und Verwendung 56; Fabrikation 159.
Berlinerblaususpension als Indikator 178.
Berlinerbraun 160.
Berlinergrün 48, 50.
Berlinerweiß 51, 55.
Betuin 97.
Blaualkali 63, 93.
Blaunatron 93.
Blaupulver 152.
Blausäure, früheste Verwendung 1; Ent-deckung 2; Zusammensetzung und Kon-stitution 12; Vorkommen und Bildung 13; Darstellung 14; physikalische und physiologische Eigenschaften 15; Ge-haltstabelle 16; chemisches Verhalten 16; Salze 17; Entstehung bei der Kohle-vergasung 70; Scheidung aus den Kohle-gasen 72; Gewinnung aus Melassen-schlempe 98; aus Luftstickstoff und den Elementen 102; aus Ammoniak-stickstoff 124; aus Rhodansalzen 143; aus Ferrocyaniden 148; Fixierung an Alkali 151; Reaktionen 162; Bestim-mung 163; in Kohlegasen 167.
Bleus de Prusse 156.
Blutlauge 2.
Blutlaugensalz, gelbes, Entdeckung 2; Erschmelzung aus tierischen Abfällen 60; Gewinnung aus Gasreinigermassen 86; aus Cyanschutt und Cyanlaugen 93; aus Ammoniakwasser 96; aus Mel-assenschlempe 97; aus Luftstickstoff 104; aus Rhodansalzen 117, 139; Ver-arbeitung auf Cyanide 146; auf Ferri-cyankalium 152; auf Berlinerblau 155; Untersuchung 164, 182; s. a. Ferro-cyankalium.

- Blutlaugensalz, rotes, Entdeckung 47; Anwendung 49; Fabrikation 152; Verarbeitung auf Turnbullsblau 158; Untersuchung 165, 182; s. a. Ferricyankalium.
 Brikkettierung von Cyankalium 127.
 Bromcyan 33.
 Bronzeblau 156.
- Calciumcarbid**, Nachweis 182.
Calciumcyanamid, Eigenschaften 35; Gewinnung 113; s. a. Kalkstickstoff.
Calciumplumbat zur Oxydation 47.
Carbazolkalium 19.
Carbonylferrocyanwasserstoffsäure 50; Salze 51; Gewinnung 98.
Carbylamine 12.
Chloracetcarbaminsäureester 17.
Chlorcyan 32.
Chlorstickstoff, Entstehung 47.
Cyan, Entdeckung 2; chemische Natur 7; Vorkommen und Darstellung 8; physikalische und chemische Eigenschaften 9; Verbindungen mit Wasserstoff 12; mit den Halogenen 32; mit Sauerstoff 35; mit Schwefel 38; mit Metallradikalen 42; Erzeugung aus den Elementen 102; aus Ammoniak 121.
Cyanätholine 32, 36.
Cyanamid, Darstellung und Eigenschaften 34; Nachweis und Bestimmung 181.
Cyanammonium, Bildung und Darstellung 18; physikalische und chemische Eigenschaften 19; Vorkommen im Leuchtgas 72; in Schlempegasen 99; Gewinnung aus Luftstickstoff 109; aus Ammoniakstickstoff 122; Bestimmung in Gaswasser 171.
Cyanbaryum, Darstellung und Eigenschaften 26; synthetische Gewinnung 105.
Cyancalcium 26.
Cyaneisen 31.
Cyanoöld 29.
Cyanide, einfache 17; komplexe 31, 184.
Cyanidlaugen, Regenerierung 185.
Cyanindustrie, Geschichtliches 2; Entwicklung 5.
Cyankalium, Vorkommen 3; Geschichte 4; Bedeutung für den Welthandel 5; Qualitätsanforderungen 6; Bildung, Darstellung und Eigenschaften 20; Anwendung und Produktionsverhältnisse 21; Gewinnung aus Schlempegasen 98; aus Luftstickstoff 108; aus Kalkstickstoff 114; aus Ammoniakstickstoff 125; aus Rhodansalzen 141; aus Blutlaugensalz und anderen Eisencyanverbindungen 146; Untersuchung 177; Verunreinigungen der Handelsware 178.
Cyankaliumhochofen 3, 104.
Cyankupfer 27.
- Cyanlaugen**, Verarbeitung 94; Untersuchung 175; Regenerierung 185.
Cyanmagnesium 27.
Cyannatrium, Produktion 23; Bildung und Darstellung 24; Eigenschaften und Verwendung 25; Vorzüge gegenüber Cyankalium 25; Gewinnung aus Melassenschlempe 101; aus Natriummetail und Ammoniak 182; und Trimethylamin 136; aus Rhodaniden 145; aus Ferrocyaniden 148; Untersuchung 177.
Cyanöfen 62, 99, 106, 109, 112, 115, 116, 122, 125, 129, 184, 187.
Cyanogene 2.
Cyanotypie 49.
Cyanpurpur 160.
Cyanquecksilber, Darstellung 27; Eigenschaft und Verwendung 28.
Cyansäure, Isomerie 35; Darstellung und Eigenschaften 36; Salze 37; Bestimmung 165.
Cyansäureester 36.
Cyansäures Kali, Darstellung und Eigenschaften 37; Vorkommen 3, 60; Gewinnung 124, 127; Nachweis in Cyaniden 179.
Cyanschlam, Gewinnung und Zusammensetzung 77; Verarbeitung 92; Untersuchung 165, 175.
Cyanschlammpreßgut, Gewinnung und Verarbeitung 93; Untersuchung 176.
Cyansilber, Eigenschaften, Darstellung und Verwendung 29.
Cyanurbromid 33.
Cyanurchlorid 32.
Cyanverbindungen, Geschichtliches 1; eigentliche 7; Isomerie 8; komplexe 31, 42; unlösliche 79; aus tierischen Abfällen 60; aus Kohlegasen 67; aus Schlempegasen 97; aus Luftstickstoff und den Elementen 102, 186; aus Ammoniakstickstoff 117, 121, 124; mit Hilfe von Alkalimetallen 132.
Cyanwäscher 78.
Cyanwasserstoffsäure s. Blausäure.
- Daubermassen**, Zusammensetzung 82.
Deckmassen, Zusammensetzung 82.
Dicyan s. Cyan.
Dicyandiamid 34; Verwendung 134.
Dikaliumcyanamid, Bildung 126.
Dinatriumcyanamid, Gewinnung 185, 187; Nachweis und Bestimmung 179.
Dithiocarbaminsäure 117.
Doppelcyanide, allgemeines Verhalten 18; eisenhaltige, komplexe 31.
- Eisensuchtwasser** 1.
Eisenammoniumcyanür 80.
Eisenammoniumthionat 80.
Eisencyanid 31.

Eisencyanür 31, 43, 80.
 Eisenhärtmittel 114.
 Eisenverbindungen zur Cyanwäsche 74.
 Emulgin 13.
 Entfärbungspulver s. Schwärze.
 Everittsalz, Bildung 148; Verarbeitung 149.

Ferriammoniumcitrat 49.

Ferricyan 31.

Ferricyankalium, Darstellung und Eigenschaften 47; Löslichkeitstabelle 48; Verwendung 24, 49; Fabrikation 153; Verarbeitung auf Turnbullsblau 158; Untersuchung 182; s. a. rotes Blutlaugensalz.

Ferricyanwasserstoffsäure, Darstellung und Eigenschaften 47; Salze 47; Nachweis und Bestimmung 185.

Ferriferrocyanid, Berlinerblau 56.

Ferrikaliumferrocyanid 55.

Ferrocyan 31.

Ferrocyanammonium, Darstellung und Eigenschaften 48.

Ferrocyankalium, Vorkommen 8; Bildung und Darstellung 43; physikalische und chemische Eigenschaften 44; Löslichkeitstabelle 45; Anwendung, Produktion und Außenhandel 46; Untersuchung 182; s. a. gelbes Blutlaugensalz.

Ferrocyanatrium, Darstellung und Eigenschaften 46; Produktion und Verwendung 46; Gewinnung aus Reinigermassen 90; aus Cyanschlamme 98; aus Gaswasser 96; Umsatz ins Kalisalz 91; Untersuchung 182; s. a. gelbes Blutlaugensalz.

Ferrocyanwasserstoffsäure, Darstellung und Eigenschaften 42; Salze 43; Nachweis und Bestimmung 164; in Gaswasser 170; in Reinigermassen 172; in Cyanschlamme 176; in Handelscyaniden 179.

Ferroferricyanid, Turnbullsblau 57.

Ferroferrocyanid 48.

Ferrokaliumferricyanid 55.

Ferropentacyanamine 188.

Fluoride als Katalysatoren 118.

Flußmittel 128.

Formamid 181.

Gase, cyan- und ammoniakhaltige, aus Kohle 67; aus Melassenschlempe 100; nitrose, als Stickstoffquelle 104; Regenerierung 148.

Gasindustrie als Cyanquelle 4; Umsatz der englischen 81.

Gasreinigermassen, erstes Auftreten 4; Anreicherung 75; Produktion 81; Zusammensetzung 82; Verarbeitung auf Rhodan und Ferrocyanalsalze 88; Untersuchung 171; Verarbeitung auf Farben 160; auf Schwefel 185.

Gesamtcyan, Bestimmung im Gaswasser 171; in Reinigermassen 175.

Goldcyanid, Darstellung und Eigenschaften 30.

Goldcyanür, Darstellung und Eigenschaften 29.

Goldextraktion mit Cyankalium 22, 33, 185, 186.

Guanidin, Darstellung 114.

Hamburgerblau 156.

Harnstoff, Darstellung aus cyansaurem Kali 37; aus Kalkstickstoff 114.

Hatchetthraun 160.

Hexacyan 11.

Hochofengase, Cyangehalt 8.

Hochofenschlacke, Cyankaliumgehalt 3. **Hydroferropentacyanid** 43.

Indigo, aus Cyanamid 114.

Isocyansäure s. Cyansäure.

Isocyansäureester 36.

Isonitrile 12.

Isosulfocyansäure 38.

Jodecyan 33.

Kaliumcalciumferrocyanid 26, 88.

Kaliumferrocyanisen 94.

Kaliumferroferricyanid 51, 55.

Kaliumgoldcyanid, Darstellung, Eigenschaften und Verwendung 29.

Kaliumgoldcyanür, Darstellung, Eigenschaften und Verwendung 30; Bildung bei der Goldlaugerei 22.

Kaliumsilbercyanid, Darstellung, Eigenschaften und Verwendung 29.

Kalkstickstoff, Herstellung 112; Zusammensetzung und Verwendung 114, 187; Untersuchung 181.

Kalkstickstoff 116.

Katalysatoren für Cyanbildung 102, 115, 137.

Kirschchlorbeeröl 1.

Kirschchlorbeerwasser 2.

Knochenkohle, Herstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung 61.

Kohlengase, Cyangewinnung 72.

Koksogase, Cyangehalt 71; Nachteile für die Cyangewinnung 72.

Kontaktsubstanzen für Cyanbildung 99, 102, 115, 128, 181.

Kupfercyanür 27.

Laugensalz 2.

Leuchtgas, Cyangehalt 8, 72; Reinigung 73, 74, 75, 76, 77, 79.

Leuchtgasindustrie s. Gasindustrie.

Löslichkeitstabellen für Blausäure 16; gelbes Blutlaugensalz 45; rotes Blutlaugensalz 48; Rhodanocalcium 86.

Luft, direkte Cyanisierung 108; Verarbeitung auf Stickstoff 112; s. a. Stickstoff.

Luxmassen, Zusammensetzung 82.

Magnesium als Katalysator 137.

Mattonmassen, Zusammensetzung 82.

Melasse, Zusammensetzung 97; Produktion 101.

Melassenschlempe, Herkunft 97; Verarbeitung 98; Produktion 101.

Mercers Liquor 49.

Mercurioxycyanid 28.

Methenylidiamin 19.

Methylamine, Verhalten 75; Darstellung aus Melassenschlempe und Verarbeitung auf Cyanide 97.

Miloriblan 156.

Mineralblau 159.

Natriumamid, Herstellung 133; Verarbeitung auf Dinatriumcyanamid und Natriumcyanid 134.

Natriumcyanamid 34.

Neublan 156.

Nitrile 12.

Nitoprussidnatrium, Darstellung, Eigenschaften und Verwendung 50; Verhalten gegen Ammoniak 188.

Nitoprussidwasserstoffsäure 49.

Oberflächenkatalyse 100.

Öl, Dippelsches 1, 61.

Ölblau 156.

Öfen für Kalkstickstoff 112, 115, 116; Cyanammonium 125, 129; Natriumamid 133; Cyannatrium 134, 137; zur Reduktion von Eisen 140.

Oleum animale Dippelli 1.

Oxalsäuredinitril 8.

Palladiumcyanid 27.

Paracyan, Darstellung und Eigenschaften 11; Bildung aus Kalkstickstoff 113.

Pariserblau 51, 54, 56, 157.

Persulfocyan 41.

Pflanzenextrakte, Blausäuregehalt 12.

Pflanzenschädlinge, Vernichtung 22.

Phenylglycin 114.

Phospham, Zersetzung 19, 37.

Pottasche aus Schlempekohle 101.

Prussian Blues 156.

Quecksilberchlorid, Wirkung auf Cyanide 27.

Quecksilbercyanid, Darstellung und Eigenschaften 28.

Quecksilbercyanür, Nichtexistenz 27.

Quecksilberoxycyanid 28.

Radikale, eisenhaltige 31.

Radioaktivität, Nachweis 26.

Rhodan, Ableitung des Namens 38.

Rhodanaluminium 119.

Rhodanammonium, Bildung 16; Darstellung und Eigenschaften 40; Vorkommen im Rohgas 72; in der Reiniger-masse 82; Gewinnung daraus; Vorkommen im Gaswasser 95; im Schlempegas 97; Gewinnung auf synthetischem Wege 117; Bestimmung im Gaswasser 169.

Rhodancalcium, Darstellung aus Gasreiniger-massen 84; Gehaltstabelle 86.

Rhodankalium, Darstellung und Eigenschaften 41; Gewinnung aus Reiniger-massen 86; aus Gaswasser 95; auf synthetischem Wege 119; Verarbeitung auf Ferrocyanide 139; auf Cyanide 141; Untersuchung 180.

Rhodannatrium, Herstellung 119.

Rhodansalze, Verhinderung der Bildung im Leuchtgasprozeß 92; Verwendung 120; Verarbeitung 139, 141.

Rhodanwasserstoffsäure, Entdeckung 2; Vorkommen und Darstellung 38; Eigenschaften und Salze 39; Bestimmung 136; neben Blausäure und Salzsäure 167; im Gaswasser 169; in Reiniger-massen 174.

Rhodanwasserstoffsäureäther, Entschwefelung 145.

Rübenzuckerfabrikation, Schlempeerzeugung 101.

Sauerstoff, Wirkung im Cyanidprozeß 22; Darstellung aus rotem Blutlaugensalz 48.

Schießpulver, cyanhaltige 48.

Schlempe s. Melassenschlempe.

Schlempegase, Cyanisierung 99.

Schlempekohle 97; Verarbeitung 101.

Schwärze, Zusammensetzung und Verwendung 65.

Schwefel, Gewinnung aus Reiniger-massen 83, 185; Bestimmung in Cyankalium 180.

Schwefelcyanäthyl, Verhalten 145.

Silberferrocyanid 47.

Spektrum des Cyans 11.

Sprengstoffe, cyanhaltige 42, 45, 114.

Stahlblau 156.

Statistik, betreffend Cyankalium 5, 23, 101, 130; gelbes und rotes Blutlaugensalz 46; Berlinerblau 58; Gasreiniger-massen und Cyanschlämm 81; Melassenschlempe 101; Cyannatrium 23, 101; Goldproduktion 23, 186.

Steinkohle, Entstehung und Zusammensetzung 67; Stickstoffgehalt 68; Verhalten bei der Vergasung 69.

Stickstoff, früheste Versuche zur Fixierung 3; Wertigkeit 7; Bindung an Kohlenstoff 8; in tierischen Stoffen 61; in Tierkohle 62; in der Steinkohle 67; in deren Destillationsprodukten 68; Überführung in Cyan und Cyanwasserstoff 102; in Cyanide 103; in Cyanamide 111; Darstellung aus atmosphärischer Luft 112; Verhalten gegen Calciumcarbid 113; Verlust bei der Cyankaliumschmelze 146.

Stickstoffverbindungen, Auftreten bei der Kohlendestillation 70.

Sulfocyanssäure 38.

Sulfoharnstoff 40.

Thiocarbimid 38.

Thiocyanssäure 38.

Thioharnstoff 35.

Tierkohle, Gewinnung 61; Stickstoffgehalt 62; Verarbeitung 63; Verwendung 65.

Trieyan 11.

Trieyanwasserstoff 17.

Trimethylamin, Gewinnung aus Melassenschlempe 67; Cyanisierung 98; Einwirkung auf Natrium 136.

Trimethylglycocol 97.

Turnbullsblau, Identität mit Berlinerblau 53; Lichtempfindlichkeit 54; Darstellung und Eigenschaften 57; Prioritätsansprüche 57; Verwendung 58; Fabrikation 158; Untersuchung 183.

Untersuchungsmethoden für Cyanverbindungen im allgemeinen 162; für Leuchtgas 167; für Ammoniakwasser 169; für Gasreinigermassen 171; für Cyanschlamm usw. 175; für Alkalicyanide

177; Rhodansalze 180; Cyanamidsalze 181; Blutlangensalz 182; Berlinerblau usw. 183.

Vergoldung, galvanische 30.

Verluste an Stickstoff bei Verarbeitung tierischer Abfälle 64; bei der Kohlevergasung 68; an Cyan bei der Gasreinigung 73; der Melassevergasung 98; an Ammoniak bei synthetischen Cyanidprozessen 127, 131, 140, 145, 146, 149, 151.

Versilberung, galvanische 29.

Vernreinigungen von Flußläufen 96; des Handelscyankaliums 178; des Blutlangensalzes 183.

Violett, Guyards 160.

Violett, Williamsons 55.

Wände als Katalysatoren 98.

Wärme, strahlende 98.

Wässer, bittere 1.

Wasser, Einfluß auf die Cyanbildung 71; schädliche Wirkung auf Cyanide 144, 151; Beseitigung aus Cyanidlösungen 152; Bestimmung in Cyankalium 178.

Wasserstoff, Vereinigung mit Stickstoff und Kohlenstoff 102; zur Reduktion von Rhodanverbindungen 142.

Weißteig 55, 156.

Weldonschlamm als Oxydationsmittel 143.

Williamsonblau 57; Herstellung 154.

Williamsonviolett 55.

Zinkcyanid, Darstellung und Eigenschaften 27; Bildung von Doppelsalzen 131, 141; Schwierigkeit der Trennung 142; Untersuchung komplexer 184.

Zuckerrüben, Stickstoffgehalt 97.